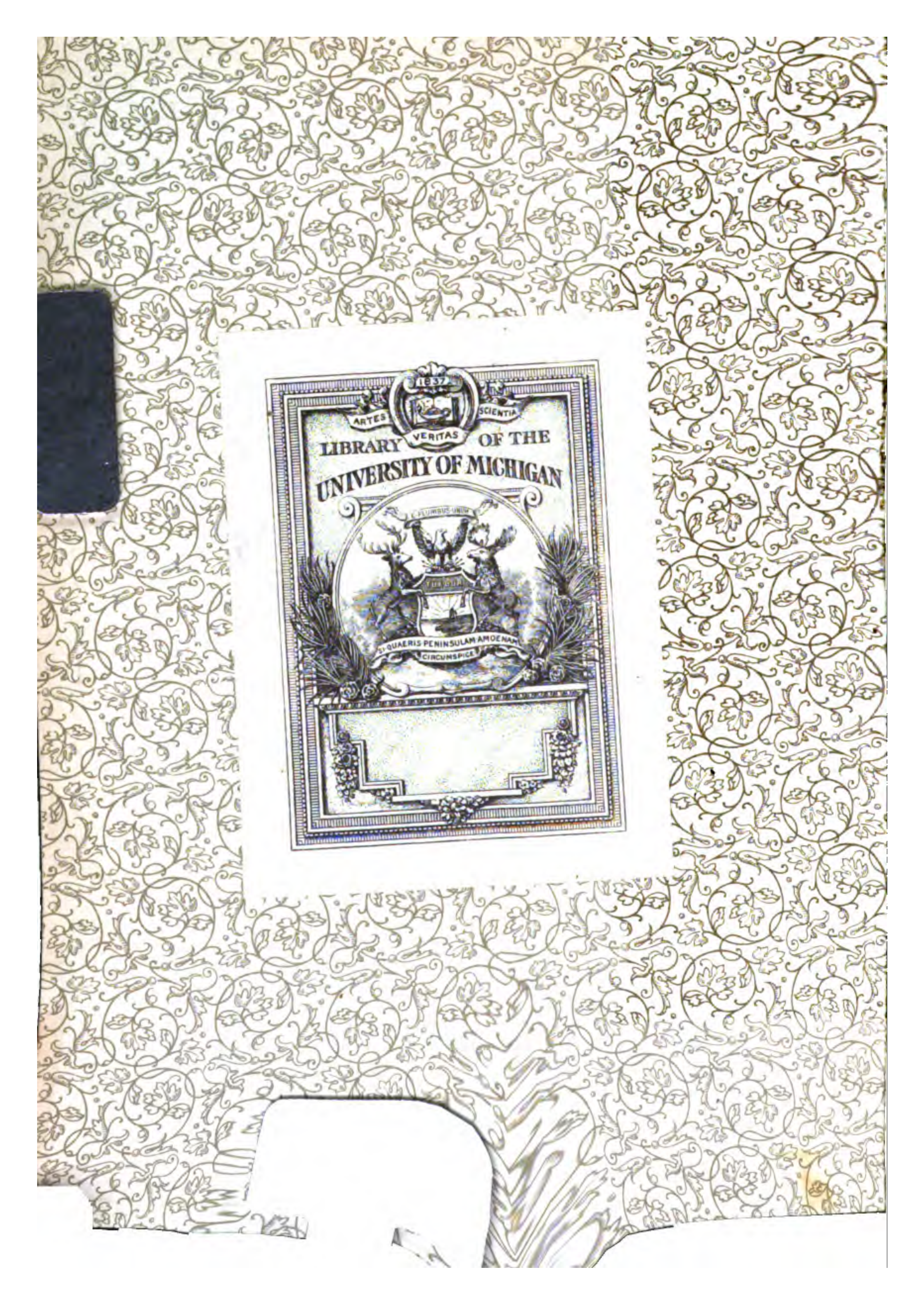
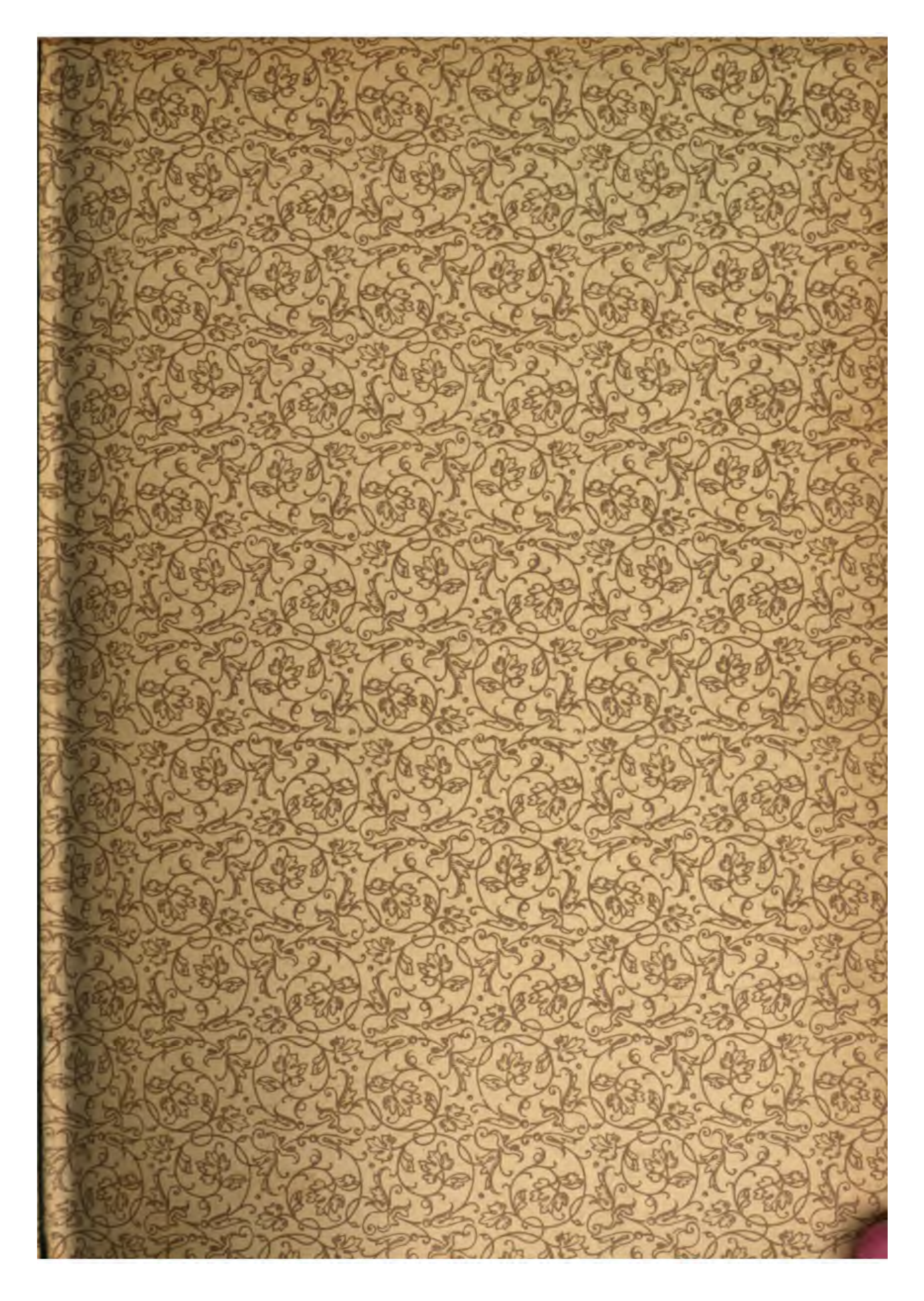

1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE



Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

Bericht

über die

Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Für 1904

Braunschweig
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1906

Jahresbericht

über die Fortschritte der

CHEMIE

und verwandter Teile anderer Wissenschaften

Begründet von

J. Liebig und H. Kopp

unter

Mitwirkung namhafter Fachgenossen

herausgegeben von

G. Bodländer und W. Kerp

Für 1904

Erster Teil

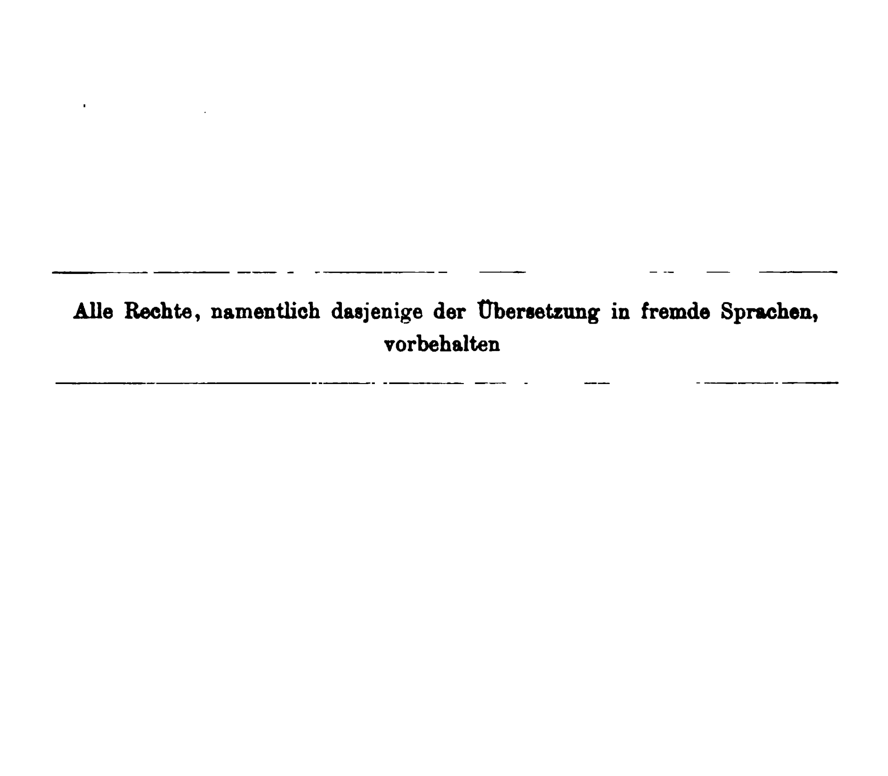
Allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie mit Einschluß der Analyse anorganischer Körper

---

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1906



Inhaltsverzeichnis des ersten Teiles.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

Stöchiometrie der Lösungen.

Adsorptionserscheinungen; Kolloidale Lösungen; Suspensionen.

Thermometrie. Thermochemie.

Spektralanalyse. Lichtemission, Lichtabsorption. Brechung.

Photochemie. Photographie.

Radioaktive Substanzen.

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Elektrochemie. Elektrolyse.

Löslichkeit.

Reaktionsgeschwindigkeiten — Katalyse.

Fermentwirkungen.

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Komplexe Verbindungen.

Allgemeine analytische Methoden.

Allgemeines.

Qualitative und Gewichtsanalyse.

Elektroanalyse.

Maßanalyse.

Gasanalyse.

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

Phosphor.

Arsen. Antimon.

Wismut. Vanadin. Niob. Tantal.

Kohlenstoff.

Silicium. Titan. Zirkon. Thor.

Metalle.

Lithium. Natrium.

Kalium. Cäsium. Rubidium. Thallium.

Beryllium. Magnesium.

Calcium.

Strontium. Baryum.

Bor.

Aluminium.

Eisen.

Nickel. Kobalt. Mangan.

Chrom.

Quecksilber.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Lehrbücher und Allgemeines. Allgemeine Theorien und Atomtheorie.

Koppe-Husmann. Anfangsgründe der Physik[1]). — Daß in der vorliegenden Auflage dieses Lehrbuches der Physik zum erstenmal der Abschnitt über chemische Erscheinungen ganz weggelassen wurde, kann vom Standpunkte des Chemikers nur mit Freuden begrüßt werden, da die Chemie auch auf der Schule nicht als Anhang zur Physik, sondern als selbständiges Lehrfach behandelt werden sollte. Wo in den einzelnen Kapiteln chemische Erscheinungen besprochen werden, sind sie meist recht klar und anschaulich dargestellt. Bei der Definition der Aggregatzustände wäre es wohl vorzuziehen, von den tatsächlich beobachteten Unterschieden hinsichtlich der Konstanz von Vol. und Form auszugehen, als von den hypothetischen Molekularkräften. Für die Erklärung der galvanischen Erscheinungen würde es sich empfehlen, die chemische Theorie noch mehr in den Vordergrund zu stellen; durch das Hineinziehen der Kontakttheorie wird der Anfänger erfahrungsgemäß leicht verwirrt. Einzelne Irrtümer (S. 316 statt 1,7 Volt 2,7) fallen wenig ins Gewicht. *A.*

Karl Scheel. Die Fortschritte der Physik im Jahre 1903, dargestellt von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. 59. Jahrgang. 1. Abteilung, enthaltend: Allgemeine Physik, Akustik, Physikalische Chemie[2]). — Der 59. Jahrgang der Fortschritte der Physik enthält den bearbeiteten Stoff in einer neuen Anordnung, welche von einer besonderen Kommission der Deutschen Physikalischen Gesellschaft ausgearbeitet wurde und dem jetzigen Stande der Wissenschaft gebührende Rechnung trägt. Danach werden in der ersten Abteilung *Allgemeine Physik*, *Akustik* und *Physikalische Chemie*, in der zweiten Abteilung *Elektrizität* und *Magnetismus*, *Optik des gesamten Spektrums* und *Wärme* abgehandelt. In der hier zur Besprechung vorliegenden ersten Abteilung des 59. Jahrganges nehmen die beiden Abschnitte über allgemeine Physik und physikalische Chemie den Umfang des Bandes fast ausschließlich

---

[1]) 25. Aufl. des ursprünglichen Werkes. Für höhere Lehranstalten bearbeitet von Dr. A. Husmann. II. Teil: Hauptlehrgang. 5. Aufl. 8°. 440 S. 5,20 Mk. Essen, H. D. Baedeker, 1904. — [2]) Gr. 8°. XLVIII und 691 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

für sich in Anspruch, während der zweite Abschnitt der Akustik nur wenige Seiten umfaßt. In dem ersten Abschnitte über *allgemeine Physik* wird der Stoff in die folgenden Kapitel gegliedert: 1. Lehrbücher. Biographisches. Geschichtliches. Allgemeines. 2. Unterricht. Apparate für den Unterricht und Laboratorium. 3. Maß und Messen. 4. Prinzipien der Mechanik. Massenpunkte und starre Körper. 5. Mechanik fester Körper. Elastizität. Festigkeit. 6. Hydromechanik. 7. Kapillarität. 8. Aëromechanik. Die *Akustik* zerfällt in die physikalische und physiologische Akustik. Der dritte Abschnitt über *physikalische Chemie* enthält die Kapitel: 1. Allgemeines. 2. Löslichkeit. Absorption. Diffusion. 3. Elektrochemie. 4. Photochemie. 5. Thermochemie. 6. Struktur. Kristallographie. Wenn der Vf. in seinem Vorwort darauf hinweist, daß die Zusammenfassung der Physikalischen Chemie zu einem besonderen Abschnitte den Vertretern dieser Disziplin auch deshalb in hohem Grade willkommen sein dürfte, weil es einen eigentlichen Jahresbericht auf diesem Gebiete sonst nicht gebe, so darf diese Ansicht nicht unwidersprochen bleiben. Schon seit dem Jahrgange 1893 wird in diesem „*Jahresbericht der Chemie*“ ausführlich und systematisch über die Arbeiten auf physikalisch-chemischem Gebiete referiert, und von der Verlagsbuchhandlung ist die Einrichtung getroffen worden, daß der physikalisch-chemische und anorganische Teil des Jahresberichtes der Chemie, der mit einem besonderen Autoren- und Sachregister versehen ist, gesondert käuflich ist. Die Angabe, daß es einen eigentlichen Jahresbericht auf physikalisch-chemischem Gebiete nicht gibt, erscheint daher nicht zutreffend. *Kp.*

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert. Physikalisches Praktikum [1]). — Das in seinen Vorzügen rühmlich bekannte Buch erscheint nunmehr bereits in 5. Auflage. Während das Ziel des Werkes, welches seine Aufgabe darin erblickt, den Studierenden mit den Meßmethoden und Gesetzen der Physik praktisch vertraut zu machen, unverändert geblieben ist, ist der Inhalt von Auflage zu Auflage, der stetigen Entwickelung der Wissenschaft folgend, ergänzt und neu bearbeitet worden. Die vorliegende 5. Auflage dürfte daher allen denen, welche in die Lage kommen, physikalische Messungen auszuführen, dem Lehrer wie dem Schüler, dem Physiker wie dem Chemiker, sehr willkommen sein. Für letzteren kommt hinzu, daß auch die Meßmethoden der physikalischen Chemie eingehende Berücksichtigung gefunden haben. Neu hinzugekommen sind in der 5. Auflage Erweiterungen in dem Kapitel Elektrizitätslehre, sowie ein kurzer Abschnitt, in welchem allerlei praktische Winke für den Laboratoriumsgebrauch zusammengestellt sind, wie Löten, Schweißen von Platin, Behandeln von Glas, Arbeiten mit Quecksilber usf. Schließlich sind noch zur Unterstützung bei der Berechnung der Ergebnisse kurze Anleitungen für die Benutzung des Rechenschiebers, für das Logarithmenrechnen, für den Gebrauch der trigonometrischen Tafel, sowie eine kleine Zusammenstellung häufig gebrauchter mathematischer Formeln angefügt worden, welche die Brauchbarkeit des Werkes zu erhöhen unzweifelhaft geeignet sind. *Kp.*

---

[1]) 5. Aufl. gr. 8°. XXX u. 590 S.; mit 366 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

H. Ebert. Anleitung zum Glasblasen[1]. — Auch dieses Buch, welches jetzt in 3. Auflage erscheint, ist nach Zweck und Inhalt bekannt und geschätzt, so daß ein ausführlicher Hinweis hierauf sich erübrigt. Zwischen das Erscheinen der 2. und der vorliegenden Auflage fällt die Entdeckung der *Röntgen*- und *Becquerel*strahlen, sowie der radioaktiven Stoffe, die Entdeckung der Edelgase durch Ramsay und die leichte Darstellbarkeit der flüssigen Luft, Entwickelungsgebiete, welche es in hervorragendem Maße erwünscht erscheinen lassen, daß der Experimentator auf diesem Felde eine gewisse Geschicklichkeit im Glasblasen besitze. Vf. hat diesem Bedürfnisse durch Aufnahme entsprechender Anleitungen Rechnung getragen; so wird z. B. die Herstellung von Vorrichtungen zum Verflüssigen von Gasen und zur Kondensation von radioaktivierenden Emanationen (S. 56 u. 66), die Anfertigung von Vakuumapparaten, eines App. zur fraktionierten Dest. verflüssigter Gase (S. 104), sowie die Herstellung sog. Dewarscher Flaschen zum Aufbewahren flüssiger Luft — die übrigens, wie Vf. hervorhebt, richtiger Weinholdsche Flaschen genannt würden — (S. 65) beschrieben. In einem Anhang ist auf das Ätzen von Glas, auf das Graduieren und Kalibrieren von Röhren und auf das Herstellen feinster Glas- und Quarzfäden eingegangen. Im übrigen ist der reiche Inhalt des Buches in 5 Übungsstufen geteilt, in welchen die Anleitung von den leichteren zu den schwierigeren Aufgaben ansteigt. *Kp.*

W. Ostwald. Die Schule der Chemie. Erste Einführung in die Chemie für jedermann. Zweiter Teil. Die Chemie der wichtigsten Elemente und Verbindungen[2]. — Anlage, Ziel und Bedeutung des Werkes sind bereits im vorigen Jahresberichte[3] anläßlich der Besprechung des ersten Teiles mitgeteilt und gewertet worden, und es versteht sich bei Ostwalds hervorragender Darstellungskunst von selbst, daß die weitere Behandlung des Stoffes nichts von der Ursprünglichkeit und dem fesselnden Reiz des ersten Teiles eingebüßt hat. Aus dem vorliegenden zweiten Teile sei die meisterhafte Entwickelung der quantitativen stöchiometrischen Gesetze, der Verbindungsgewichte, der multiplen Proportionen, der Atomhypothese und des Gasvolumgesetzes aus den Vorgängen bei der Neutralisation von Basen und Säuren hervorgehoben, eine Entwickelung, welche der gebräuchlichen über das Gasvolumgesetz zwar entgegengesetzt ist, deren große Zweckmäßigkeit aber aus der Darst. selbst klar hervorgeht. Im übrigen werden im Spiele der Frage und Antwort die wichtigsten Elemente und ihre Verbindungen besprochen und die sich hierbei bietenden Anlässe zur Ableitung allgemeiner Gesetzmäßigkeiten benutzt. Besonders ist auch dem Vf. für sein Bemühen zu danken, dem Schüler zu zeigen, daß jenseits der Grenzen des mit ihm erörterten Wissensgebietes noch weite Bereiche der Forschung liegen, um ihn teils vor Selbstüberschätzung zu bewahren, teils ihn durch einen Ausblick auf jene gewaltigen Höhen der Wissenschaft schon früh zu selbständigem Denken und späterer eigener

---

[1] 3. Aufl. gr. 8°. VII u. 120 S.; mit 68 in den Text gedruckten Figuren. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1904. — [2] Gr. 8°. VIII u. 292 S.; mit 32 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [3] JB. f. 1903, S. 5.

Forschertätigkeit zu erziehen. So enthält das Buch eine Fülle von Anregungen nicht nur für den Anfänger, sondern auch für den Lehrer, den gereiften Chemiker, und man wird am Schlusse des Buches sich dem Bedauern des Schülers anschließen, daß nun die „langen Ferien kommen“ und damit die reizvolle Unterhaltung über ein wunderbares Wissensgebiet ihr Ende erreicht. *Kp.*

James Walker. Einführung in die physikalische Chemie. Nach der zweiten Auflage des Originals unter Mitwirkung des Verfassers übersetzt und herausgegeben von H. v. Steinwehr[1]). — Vf. will mit seiner Einführung in die physikalische Chemie wesentlich dem Studierenden die Kenntnis der hauptsächlichsten Lehren dieses Wissensgebietes vermitteln und ihn befähigen, mit dem richtigen Verständnis an das Studium der größeren Werke von van 't Hoff, Nernst, Ostwald heranzutreten. Aus diesem Grunde ist auf Klarheit und Einfachheit der Darstellung größte Sorgfalt verwendet und die mathematische Behandlung mit Ausnahme derjenigen der thermodynamischen Beweise elementar gehalten worden. Der Stoff selbst wird in folgenden Kapiteln vorgetragen: Maßeinheiten und Grundmaße. Die Atomistik und die Atomgewichte. Chemische Gleichungen. Die einfachen Gasgesetze. Spezifische Wärmen. Das periodische System. Die Löslichkeit. Schmelzen und Erstarren. Verdampfung und Kondensation. Die kinetische Theorie und die Gleichung von van der Waals. Die Phasenregel. Thermochemie. Veränderlichkeit physikalischer Eigenschaften in homologen Reihen. Beziehungen von physikalischen Eigenschaften zur Zusammensetzung und Konstitution. Die Eigenschaften gelöster Stoffe. Osmotischer Druck und die Gasgesetze für verdünnte Lösungen. Schlüsse von den Gasgesetzen auf die verdünnten Lösungen. Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Molekularkomplexität. Elektrolyte und Elektrolyse. Elektrolytische Dissoziation. Chemisches Gleichgewicht. Geschwindigkeit chemischer Umsetzung. Relative Stärke von Säuren und Basen. Gleichgewicht zwischen Elektrolyten. Anwendungen der Dissoziationstheorie. Thermodynamische Beweise. — Am Schlusse der einzelnen Kapitel werden besonders wichtige Literaturhinweise gegeben, um den Studierenden schon so früh als möglich zum Selbststudium der Originalliteratur hinzuleiten. Vermöge der übersichtlichen Gliederung des Stoffes und der leicht verständlichen Darstellung haben Vf. und Übersetzer durch die Herausgabe des Buches den Dank der deutschen Fachgenossen verdient, und es steht zu hoffen, daß diese schätzenswerte Bereicherung der einschlägigen Literatur auch in den Kreisen Eingang finde, denen zu nützen sie bestimmt ist. *Kp.*

H. W. Bakhuis Roozeboom. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. Zweites Heft. Systeme aus zwei Komponenten. Erster Teil[2]). — Das erste Heft dieses hervorragenden Werkes erschien 1901 und behandelte die heterogenen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen möglichen Phasen *eines* Stoffes, also die

---

[1]) Gr. 8°. X u. 428 S.; mit 48 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [2]) Gr. 8°. XII u. 467 S.; mit 149 eingedruckten Abbildungen und zwei Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

Erscheinungen der Verdampfung, Sublimation, Schmelzung, allotroper und isomerer Umwandlungen mit den verschiedenen Tripelpunkten. In dem vorliegenden zweiten Hefte wird eine umfassende Übersicht über die Gleichgewichte zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Phasen solcher binären Systeme gegeben, in welchen als feste Phasen nur die Komponenten, jedoch keine Mischkristalle oder Verbindungen derselben auftreten. Es werden die Gleichgewichte zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase, die Phasenkomplexe aus festen und flüssigen Phasen, worin nur die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten, die Phasenkomplexe mit einer oder zwei festen Phasen bei wechselnden Drucken, sowie in binären Systemen, in denen die Komponenten Polymorphie aufweisen, betrachtet und der Zusammenhang aller dieser Gleichgewichte in einer vom Vf. konstruierten Raumfigur gefunden, deren Koordinaten Temperatur, Druck und Konzentration des Gemisches sind. Aus der Raumfigur sind die Kurven für die einzelnen Gleichgewichte ableitbar. Schon ein flüchtiger Blick über den Inhalt des umfänglichen Bandes lehrt, daß das einschlägige Material mit großer Sorgfalt und Vollständigkeit zusammengetragen worden ist. Abgesehen hiervon bringt das Werk eine Fülle neuer Anregungen, welche die klare und übersichtliche Darstellung beleben und eine Reihe neuer Gesichtspunkte eröffnen. Ohne Zweifel bildet die vorliegende verdienstvolle und wichtige Arbeit des Vf. eine bedeutsame Phase in der Weiterentwickelung der Lehre vom Phasengleichgewicht. *Kp.*

Fr. Rüdorff. Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten [1]). — Die Frage, in welcher Weise und in welchem Umfange auf den höheren Schulen die Chemie zu lehren ist, stellt zweifellos ein schwieriges Problem dar, an dessen Lösung in erster Linie die Lehrer der höheren Schulen selbst zu arbeiten berufen erscheinen. Aus diesem Grunde ist der Versuch, welcher in der vorliegenden Neubearbeitung des bekannten Rüdorffschen Grundrisses von dem Vf. Dr. Arthur Krause, Professor an der Luisenstädtischen Oberrealschule in Berlin, gemacht wird, das Maß zu bestimmen, welches im Chemieunterricht der höheren Lehranstalten geleistet werden soll und kann, besonders beachtenswert. Vf. hat sich hierbei von der Überzeugung leiten lassen, daß eine Kürzung der von Dr. Robert Lüpke besorgten 12. Auflage des Grundrisses nach Inhalt und Umfang geboten war, und daß es mehr darauf ankomme, den Schülern das Verständnis des Zusammenhanges der Stoffe und der Erscheinungen zu vermitteln, als sie mit übermäßig vielen Einzelheiten bekannt zu machen. Ebenso wie diesen beiden Gesichtspunkten beigepflichtet werden muß, ist es zu begrüßen, daß auch die Grundlehren der physikalischen Chemie in dem Buche Eingang gefunden haben und auch, wie zu hoffen steht, weiter eine gebührende Berücksichtigung finden werden. Vielleicht wird es in späteren Auflagen möglich sein, den Zusammenhang zwischen Verbindungsgewichten, Atomtheorie, Molekularhypothese und Gasvolumgesetz eingehender zu entwickeln und dafür im beschreibenden Teil auf einige Einzelheiten zu

[1]) 13. Aufl. gr. 8°. VI und 289 S.; mit in den Text gedruckten Holzschnitten und einer Spektraltafel. Ausgabe B (als Ausgabe A ist die ausführlichere Bearbeitung von R. Lüpke anzusehen). Berlin, H. W. Müller, 1904.

verzichten. Ebenso dürfte die Theorie der Lösungen aus dem Anhange herauszunehmen und an passender Stelle einzufügen sein. Auch müßte sich der Vf. für *eine* Atomgewichtstabelle entscheiden, wobei nach den Ausführungen auf den vorhergehenden Seiten des Buches die alleinige Wahl der Sauerstoffgrundlage nicht zweifelhaft sein kann. *Kp.*

Julius Wagner. Über den chemischen Unterricht an höheren Schulen [1]). — Vf. faßt die Ausführungen seines höchst lesenswerten Aufsatzes in 6 Schlußsätzen zusammen, deren Forderungen sich etwa folgendermaßen wiedergeben lassen. Der chemische Unterricht auf den höheren Schulen soll auf den Hochschul- oder Fachschulunterricht nur vorbereiten, jedoch ihn nicht ersetzen. Diese Vorbereitung soll vor allem in einer zielbewußten Erziehung in den physikalischen Grundlagen der Chemie und in der Pflege der Beobachtungsgabe bestehen; danach sind diese Grundlagen auf den eigentlichen Gegenstand der Chemie, auf die zusammengesetzten Stoffe und die zugehörigen Erscheinungen an Hand einfacher Beispiele anzuwenden und durch Besprechung der hauptsächlichsten Anwendungen der Chemie in der Technologie, Biologie und Geologie zu vertiefen. Der erste Unterricht in Physik und Chemie ist möglichst zu vereinigen, die Einrichtung von Schülerlaboratorien grundsätzlich zu empfehlen und die Lehrbefähigung nur für Physik und Chemie gemeinsam zu erteilen. *Kp.*

Paul Krische. Wie studiert man Chemie? Ein Ratgeber für alle, die sich dieser Wissenschaft widmen [2]). — Vf. will denen, welche sich dem Studium der Chemie widmen wollen, Ratschläge erteilen über die zweckmäßigste Einrichtung des Studiums selbst, über die einschlägigen Examina und über die späteren chemischen Berufszweige. Hier soll nur hervorgehoben werden, daß Vf. für eine nachdrücklichere Pflege der technischen Chemie an den Universitäten eintritt und dem angehenden Chemiker eine ernstliche Prüfung anrät, bevor er sich für das Studium an einer technischen Hochschule oder an einer Universität entscheidet. Die erstere sei vorzuziehen, wenn die Absicht bestände, sich später im chemischen Fabrikbetriebe zu betätigen. In allen übrigen Fällen sei es, zum Teil aus äußerlichen Gründen, rätlicher, an einer Universität zu studieren, weil hier die größere Möglichkeit vorhanden sei, sich freier zu entfalten und die eigentliche Berufswahl später und uneingeschränkter zu treffen. Die übrigen Ausführungen des Buches werden für den angehenden Chemie-Studierenden wertvoll sein, geben aber zu einer weiteren Erörterung hier keinen Anlaß. *Kp.*

A. Wolfrum. Die Examensform und der Studienplan für das chemische Wissen [3]). — Vf. entwickelt seine Gedanken über die Organisation des chemischen Unterrichts und der Abschlußprüfung und entwirft einen von dem bisher üblichen wesentlich abweichenden Studienplan. *A.*

G. Lunge. Zur Frage über den einleitenden Unterricht in der Chemie an Hochschulen [4]). — Die von Haber [5]) kürzlich empfohlene

[1]) Beiträge zur Frage des naturwissenschaftlichen Unterrichtes an den höheren Schulen, herausgegeben von Max Verworn. Jena, Gustav Fischer, 1904, S. 47—69. — [2]) Aus der Sammlung: Violets Studienführer. gr. 8°. 174 S. Stuttgart, Wilhelm Violet, 1904. — [3]) Chemikerzeit. 28, 119—121; vgl. JB. f. 1903, S. 8. — [4]) Chemikerzeit. 28, 591—592. — [5]) JB. f. 1903, S. 8.

amerikanische Einrichtung, den Laboratoriumsunterricht an den Hochschulen mit Übungen präparativer Art zu beginnen, läßt sich, wegen des ganz verschiedenen Vorbildungsgrades der Studenten, auf unsere Verhältnisse nur bedingungsweise übertragen. Die Unterschiede zwischen amerikanischen und europäischen Hochschulen werden durch einen im Wortlaut wiedergegebenen Bericht von H. S. Pritchett veranschaulicht. *A.*

F. Haber. Zur Frage über den einleitenden Unterricht in der Chemie an Hochschulen [1]). — Erwiderung an G. Lunge [2]). *A.*

F. K. Cameron. Physikalische Chemie im Dienste der Landwirtschaft [3]). — (Vortrag vor der phys.-chem. Sektion des Internationalen Kongresses für Künste und Wissenschaften in St. Louis.) Vf. bespricht eine Reihe von Anwendungsgebieten physikalisch-chemischer Betrachtungsweisen und Methoden in der Agrikulturchemie. Wenn die Erfolge in dieser Richtung noch gering sind, so liegt das einerseits an dem Konservativismus der Landwirtschaft, andererseits an dem gerade für die vorliegenden Fragen noch mangelhaften Ausbau der physikalischen Chemie. *A.*

Ferd. Fischer. Die Kraftquellen der Industrie Deutschlands [4]). — (Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Mannheim.) Vf. bespricht die Energievorräte der deutschen Kohlenfelder, der Wasserkräfte, der Wälder und des sonstigen Pflanzenwuchses, endlich des Menschen selbst und betont die Bedeutung der geistigen Arbeit besonders für die chemische Industrie. *A.*

H. Caro. Über die Entwickelung der chemischen Industrie von Mannheim-Ludwigshafen a. Rh. [5]). — Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Mannheim am 26. Mai 1904. *A.*

W. Will. Der Fortschritt der Sprengtechnik seit der Entwickelung der organischen Chemie [6]). (Vortrag, gehalten vor der Deutschen chemischen Gesellschaft am 28. November 1903.) — Vf. schildert den Entwickelungsgang der Sprengstoffe seit Schönbeins Entdeckung der Nitrocellulose bis zu den modernen gelatinierten Pulvern und den Sicherheitssprengstoffen, bei welch letzteren zur Verhütung der Schlagwetterzündung die Explosionstemperatur durch Ammoniumnitrat oder andere Zusätze herabgesetzt ist. *A.*

A. Johnsen. Die Entwickelung der Petrographie [7]). — Es wird auf die große Anzahl der Probleme hingewiesen, die die Kristallisation der Mineralien aus den flüssigen Silikatgemischen für die physikalisch-chemische sowohl wie für die mineralogische Untersuchung bietet, und auf die Versuche, die zur Aufklärung dieser Erscheinungen gemacht sind. *Bdl.*

Theodore William Richards. Die metrische Volumeinheit [8]). — Da der Liter heute allgemein als der Raum eines kg W. unter dem Druck 1 Atm. und bei der Temperatur seiner größten D. definiert wird,

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 670. — [2]) Vgl. das vorst. Ref. — [3]) J. physic. Chemistry **8**, 637—647. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 945—948. — [5]) Daselbst, S. 1343—1362. — [6]) Ber. **37**, 268—298. — [7]) Schriften der physik.-ökon. Ges. zu Königsberg i. Pr. **15**, 11 S. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 413—414.

dieser Raum aber nicht absolut genau mit dem cdm übereinstimmt, so ist auch der ccm nicht absolut genau der 1000. Tl. eines Liters. Vf. empfiehlt daher das Wort „*Milliliter*“ an Stelle von ccm zu gebrauchen, und setzt die Vorteile dieser Benennung auseinander. *A.*

Antonino Lo Surdo. Die vermeintlichen Gewichtsänderungen bei einigen chemischen Reaktionen [1]). — Vf. wiederholt die Versuche von Heydweiller [2]) betr. etwaige Änderungen des Gesamt-Gew. bei der Rk. zwischen Fe und $CuSO_4$-Lsg. Die Wägungen und sonstigen Manipulationen wurden mit aller Vorsicht durchgeführt. Die Genauigkeit seiner Wägungen schätzt Vf. auf etwa 0,02 mg. Bei 5 Verss. mit je 15 g Fe, 80 g $CuSO_4$ und 200 bis 250 g H_2O ergaben sich folgende Gewichtsdifferenzen: + 0,008, — 0,008, — 0,008, + 0,013, — 0,003 mg, die sämtlich innerhalb der Fehlergrenze liegen und nie die von Heidweiller beobachtete Größenordnung erreichen. Man kann daher nicht behaupten, daß bei chemischen Rkk. merkbare Gew.-Veränderungen auftreten. *A.*

M. Berthelot. Über die Grenzen der Nachweisbarkeit von Gerüchen und Emanationen [3]). — Angesichts der neueren Entdeckungen von Emanationen erinnert Vf. an seine früheren Versuche über die geringsten durch den Geruch noch wahrnehmbaren Substanzmengen (bei CHJ_3 etwa 10^{-14} g in 1 ccm). Ließe man 1 g Jodoform je 1 Stunde lang mit 100 ccm Luft in Berührung und wiederholte diesen Versuch, unter jedesmaligem Wechsel des Gefäßes, 1 Jahr hindurch, so würde der Gew.-Verlust kaum $^1/_{100}$ mg betragen. Daher sei bei den Folgerungen aus dem Auftreten von Emanationen Vorsicht geboten. *A.*

W. P. Dreaper. Bemerkungen über Gravitation und chemische Wirkung [4]). — Vf. stellt eine neue Theorie der Gravitation, als eines sekundären Phänomens, auf, indem er sie als die Resultante aller von einem Körper zum anderen durch ein widerstehendes Medium übergehenden Kraftlinien betrachtet. Die Materie strebt einem Gleichgewicht der Kräfte im Raume zu, ohne dasselbe jedoch jemals zu erreichen. In der weiteren Ausführung dieser Hypothese werden die Erscheinungen der Radioaktivität, der chemischen Rkk., des Magnetismus, des kolloidalen Zustandes usw. mit der Gravitation in Zusammenhang gebracht. *A.*

P. de Heen. Neue Auffassung des absoluten Nullpunktes [5]). — Nur eine primitive Auffassung kann die Materie beim absoluten Nullpunkt völlig ruhend, tot, annehmen. In Wahrheit ist nur eine bestimmte Art der Bewegung zur Ruhe gekommen. Folgt man den Spekulationen des Vfs. von der spiraligen Konstitution der letzten Elemente der Materie, so sind sowohl Rotationen dieser Elemente um ihre Achse, als fortschreitende Bewegungen in der Richtung der Achse denkbar, die keinerlei thermische, sondern nur elektrische Erscheinungen mit sich bringen. Die Materie kann also ungeheure Energiemengen einschließen, ohne daß sich irgend welche Wärmeäußerung zeigt (der Magnet ist ein Beispiel dafür). *A.*

---

[1]) Nuov. Cimento [5] 8, Juliheft; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1359—1360. — [2]) Ann. Phys. [4] 5, 394 (1901). — [3]) Ann. chim. phys. [8] 3, 293—295; Compt. rend. 138, 1249—1251. — [4]) Chem. News 90, 53—55. — [5]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 66—69.

P. de Heen. Neue Auffassung des chemischen Atoms[1]). — Auf Grund seiner Hypothesen über die spiralige Konstitution der letzten Elemente der Materie kommt Vf. zu neuen Auffassungen von Atom und Valenz, die sich ohne näheres Eingehen auf die Spekulationen des Vfs. nicht wiedergeben lassen. *A.*

W. Hentschel. Theoretische Betrachtungen über den Ursprung und das Wesen der chemischen Elemente[2]). — Vf. stellt sich die Frage, was aus der Summe der strahlenden Energie wird, die im Verlaufe des Weltprozesses ausgestrahlt ist und noch immer ausstrahlt. Er nimmt an, daß dieselbe, auch ohne körperliche Hindernisse auf ihrem Wege zu finden, allmählich verbraucht werden muß. Das Äquivalent dieser verschwundenen Energie sei dann die Materie, die also als eine Häufung strahlender Energie anzusehen ist. Der Äther sondert sich in eine endlose Reihe stofflicher Wesenheiten. Unsere noch vorhandenen 80 Elemente bilden die Knotenpunkte größter Festigkeit in den flutenden Bewegungen der Energie. In den radioaktiven Stoffen finden wir letzte Ausklänge vormals gewaltiger materieller Abbauprozesse, Rückverwandlung von Materie in Energie. *A.*

W. Crookes. Moderne Anschauungen über Materie. — Die Realisation eines Traumes[3]). *Bsch.*

A. E. Outerbridge jun. Das Molekül, das Atom und die neue Theorie der Materie[4]). (Vortrag im Franklin-Institut.) — Vf. bespricht die älteren und neuen Ansichten über die Konstitution der Materie, von Lucretius' Atomen und Newtons harten Kügelchen bis zur elektrischen Theorie der Materie, die als eine Modifikation von Lord Kelvins Wirbel-Atomtheorie aufgefaßt werden kann. *A.*

Wilhelm Ostwald. Elemente und Verbindungen[5]). — Vf. stellt sich die Aufgabe, die stöchiometrischen Grundgesetze hypothesenfrei aus den Prinzipien der chemischen Dynamik abzuleiten. *Hylotrope Körper* werden solche genannt, welche bei Verwandlung in eine andere Phase ihre Eigenschaften nicht ändern. In einem Gegensatz zu ihnen stehen die Lsgg. Wenn man als Beispiel die Verdampfung einer Lsg. betrachtet, so muß während des Prozesses das Destillat flüchtiger, der Rückstand weniger flüchtig werden. Weil aber keine Eigenschaft über alle Maßen wachsen kann, muß beiderseits eine Grenze der Flüchtigkeit eintreten, es muß demnach, da ja nach Erreichung der Grenze Hylotropie besteht, möglich sein, eine Lsg. in eine endliche Zahl hylotroper Körper zu spalten. Ebenso kann man die Lsg. wieder aus den Komponenten aufbauen. Man hat also eine eindeutige Beziehung zwischen den Eigenschaften der Lsg. einerseits und der Natur und dem Mengenverhältnis der Komponenten andererseits. — Es gibt bekanntlich Lsgg., welche sich hylotrop verhalten, z. B. solche, welche einem Maximum der Siedekurven entsprechen. Bei Lsgg. ändert sich aber die Zusammensetzung des hylotropen Gemisches mit dem Druck. Körper,

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 285—289. — [2]) J. pr. Chem. [2] **69**, 187—192. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, S. 86—99; Chem. News **87**, 277—281; vgl. JB. f. 1903, S. 11. — [4]) J. Frankl. Inst. **158**, 411—420. — [5]) Chem. Soc. J. **85**, 506—522; Zeitschr. Elektrochem. **10**, 572—577; Ref. Naturw. Rundsch. **19**, 441—444.

welche innerhalb eines endlichen Druck- und Temperaturintervalls hylotrop sind, nennt man chemische Individuen. Diese verwandeln sich nach Überschreitung des Intervalls in Lsgg., welche nun nach dem früher Gesagten zerlegt und wieder zusammengesetzt werden können, also in eindeutigem Verhältnis zu ihren Komponenten stehen. Es folgt also, daß auch zwischen den Komponenten, in welche ein chemisches Individuum zerlegbar ist, ein bestimmtes Verhältnis besteht. (Gesetz der konstanten Proportionen.) Es ist noch hinzuzufügen, daß Substanzen, welche durch das erwähnte Intervall nicht beschränkt sind, Elemente heißen. — Wenn wir 3 Elemente, A, B, C, haben und erst A mit B zu AB, AB mit C zu ABC verbinden, dann A mit C zu AC und AC mit B zu ACB, so müssen ABC und ACB nach dem ersten Gesetz gleich sein. Daraus ergibt sich, daß es möglich sein muß, den Elementen Verbindungsgewichte beizulegen, nach welchen sie in Rk. treten. (Gesetz der Verbindungsgewichte.) Wenn eine Verb. nur den Verb.-Geww. entsprechend gebildet werden kann, aber andererseits 2 verschiedene Verbb. zwischen A und B bestehen, dann können wir die eine Verb. mit mehr B entweder direkt aus A und B bilden oder indirekt, indem wir zuerst A mit B zu der niedrigeren und dann diese mit mehr B kombinieren. Die Anwendung des Gesetzes der Verb.-Geww. ergibt, daß das Gew. von B in der höheren Verb. das Doppelte von dem in der niedrigeren sein muß. (Gesetz der multiplen Proportionen.) Zum Schluß entwickelt Vf. eine auf energetischen Betrachtungen basierende Anschauung von der Unverwandelbarkeit der Elemente und dem Ausnahmefall der Verwandlung der Ra-Emanation in He. *Ba.*

Louis Henry. Die Gewichtsgesetze in der Chemie und die Atomtheorie [1]). — Vf. wendet sich gegen gewisse Sätze aus Ostwalds Faraday-Vorlesung [2]). Im Anschluß an frühere eigene Äußerungen und solche von Cannizzaro hebt er hervor, daß zwischen den stöchiometrischen Gesetzen, als Ausdruck der experimentellen Tatsachen, und der Atomhypothese, als ihrer einfachsten Zusammenfassung, von jeher streng unterschieden worden sei. Die Aufstellung jener Gesetze ist älter als die atomistische Auffassung in der Chemie. Wenn aber die neuen energetischen Lehren die Atomtheorie verdrängen und überflüssig machen sollen, so müssen sie nicht nur ihre Fruchtbarkeit, sondern eine *größere* Fruchtbarkeit als diese erweisen. *A.*

B. N. Tschitscherin. Die Gesetze der Bildung chemischer Elemente [3]). — In einer Reihe von Veröffentlichungen versuchte der Vf. schon früher [4]) die Gesetze, welche dem System der chemischen Elemente zugrunde liegen, aus den experimentell gegebenen Tatsachen, wie das Proportionalgew. und die spez. Geww. der Elemente, mathematisch zu entwickeln. In der vorliegenden Arbeit, die sich im Auszug nicht wiedergeben läßt, sucht er diese Gesetze, d. h. die Gesetze der Bildung der chemischen Atome, rein mathematisch zu entwickeln, ohne irgend welche hypothetische Annahmen über das Wesen der Atome zu machen. *Lw.*

---

[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 975—983. — [2]) Vgl. das vorstehende Ref. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 359—401. — [4]) Daselbst **20**, Heft 3 u. 7; **21**, Heft 7, 8 u. 9; **24**, Heft 5.

W. Wien. Über positive Elektronen und die Existenz hoher Atomgewichte[1]). — Nach den Versuchen des Vfs. werden positive Elektronen im Magnetfelde nicht in konstantem, sondern kontinuierlich veränderlichem Grade abgelenkt, besitzen also veränderliche spez. Ladung. Dies kann nicht durch Neutralisation eines Teiles der Elektronen erklärt werden, sonst dürften die nicht abgelenkten Teilchen keine Ladung mit sich führen; letzteres wird durch neue Versuche bewiesen. Als einfachste Erklärung bietet sich die Annahme verschieden großer Molekularkomplexe, an denen je ein positives Elektron haftet, neben einem gewissen Anteil neutraler Moleküle. Aus Versuchen in Wasserstoff berechnet sich als untere Grenze der spez. Ladung $e/m = 15,5$, was einem gegenüber H_2 650mal so großen Molekularkomplex entsprechen würde. (Im Titel der Abhandlung ist danach für Atomgewichte Molekulargewichte zu setzen.) *A.*

Geoffrey Martin. Der Zusammenhang zwischen der Flüchtigkeit der Verbindungen und den innerhalb des Moleküls wirkenden Kräften[2]). — Vf. begründet an zahlreichen Beispielen folgende Regeln: 1. Chemisch unbeständige Verbb. sind charakterisiert durch ihre Flüchtigkeit und Schmelzbarkeit; chemisch beständige Verbb. durch ihre Nichtflüchtigkeit und Unschmelzbarkeit. 2. Verbb. hohen Valenzgrades sind gewöhnlich flüchtig und schmelzbar, solche niederen Valenzgrades nichtflüchtig und unschmelzbar. 3. Verbb., welche mit verschiedenen Reagenzien sehr ähnlich reagieren, stehen sich gewöhnlich auch hinsichtlich ihrer Flüchtigkeit nahe. Vf. schließt daraus, daß die Flüchtigkeit einer Verb. fast gänzlich von der Intensität der chemischen Kräfte abhängt, mit welcher ihre Atome andere Atomarten anziehen. Bei Kenntnis dieser Kräfte und ihrer Gesetze müßte es möglich sein, die Flüchtigkeit — und auf Grund ähnlicher Betrachtungen auch die übrigen physikalischen Eigenschaften — der Verbb. und der Elemente selbst theoretisch abzuleiten. *A.*

Geoffrey Martin. Über eine Methode zur graphischen Darstellung der Eigenschaften der Elemente mittels charakteristischer Flächen[3]). (Vorläufige Mitteilung.) — In einer Ebene wird das periodische System so aufgetragen, daß die Gruppennummern als Abscissen, die Reihennummern als Ordinaten erscheinen, jedes Element also durch 2 Koordinaten bestimmt ist. In jedem einem Elemente entsprechenden Punkte wird nun ein Lot auf die Ebene errichtet, dessen Länge der Affinität eines gegebenen Elementes A zu dem betreffenden Elemente entspricht. Die durch die Endpunkte der Perpendikel gelegte Ebene ist die charakteristische „Affinitätsfläche" des Elementes A. (Wie die Affinitäten berechnet werden, gibt Vf. nicht an.) Da die Affinität von den Valenzstufen der beiden sich verbindenden Elemente abhängig ist, müßten für jedes einzelne Element eine große Zahl solcher Flächen konstruiert werden, deren Schar sich jedoch unter gewissen vereinfachenden Annahmen auf 64 reduziert. Vf. betrachtet für jedes Element nur eine einzige Fläche, die den unter den gewöhnlichen Bedingungen von Druck und Temperatur vorherrschenden Valenzstufen

---

[1]) Ann. Phys. [4] 13, 669—677. — [2]) Chem. News 89, 241—242. — [3]) Daselbst 90, 175—177.

entspricht. Er hat für die wichtigsten Elemente diese Fläche konstruiert und zeigt, wie sie die Eigenschaften des Elementes und seiner Verbindungen anschaulich wiedergibt. Der Vergleich der charakteristischen Flächen verschiedener Elemente läßt die bekannten Regelmäßigkeiten des periodischen Systems deutlich hervortreten. *A.*

Geoffrey Martin. Über die Veränderungen in den Eigenschaften der Elemente, wenn man sie unter anderen Bedingungen als den gewöhnlichen Laboratoriumsbedingungen betrachtet [1]). — Alle anscheinenden Konstanten erweisen sich mit dem Fortschritt der Erkenntnis als nicht ganz konstant. Wie Sdp. und Smp. mit dem Drucke variieren, so sind auch die chemischen Eigenschaften der Elemente von den äußeren Bedingungen abhängig. Schon ein so grober Faktor wie die Temperatur übt einen enormen Einfluß aus; könnte man auch Druck, elektrisches Feld und andere noch feinere Faktoren beliebig ändern, so würde sich wahrscheinlich zeigen, daß die Eigenschaften eines Elementes bei gewöhnlicher Temperatur usw. nur Phasen oder Zustände sind, die andere Elemente unter anderen, noch unbekannten Zuständen ebenfalls annehmen können. Z. B. werden sich O und S sehr ähnlich, wenn man O bei gewöhnlicher Temperatur, S bei 800 bis 1000° betrachtet. Vf. führt noch eine Reihe anderer Beispiele an. Das periodische Gesetz von heute ist nur ein spezieller Fall einer vermutlich viel einfacheren Beziehung, die zutage treten würde, wenn man jedes Element unter bestimmten, gesetzmäßig zusammenhängenden Bedingungen betrachtete. *A.*

J. E. Mills. Molekularanziehung [2]). (II. Abhandlung.) — In einer früheren Abhandlung [3]) hatte Vf. die Annahme gemacht, daß die Anziehung zwischen den Moll. einer Substanz dem Gravitationsgesetz gehorcht, d. h. dem Prod. der Massen der Moll. direkt, dem Quadrat ihres Abstandes umgekehrt proportional und von der Temperatur unabhängig ist. Aus dieser und einigen anderen Prämissen war die Beziehung abgeleitet worden (L = Verdampfungswärme, E_1 = der Tl. derselben, der zur Überwindung des äußeren Druckes aufgewandt wird, d und D = DD. der Fl. bzw. des Dampfes):

$$\frac{L - E_1}{\sqrt[3]{d} - \sqrt[3]{D}} = konst.$$

Vf. prüft diese Gleichung an 21 Substanzen auf Grund von Messungen von Ramsay und Young, und zwar von 0° bis zur kritischen Temperatur, und findet sie in den meisten Fällen bestätigt. Die Abweichungen lassen sich zum Teil darauf zurückführen, daß ein Fehler in der Bestimmung von $\frac{\partial P}{\partial T}$ im Resultat vielfach multipliziert erscheint. Auf assoziierte Stoffe, wie W., Alkohole, Essigsäure, ist die Gleichung nicht anwendbar; aber die trotzdem vorhandene, ziemlich weitgehende Übereinstimmung läßt schließen, daß die mol. Assoziation durch die mol. Attraktion verursacht wird. *A.*

J. E. Mills. Molekularanziehung [4]). (III. Abhandlung.) — Die Resultate der II. Abhandlung (s. das vorst. Ref.) werden weiter disku-

[1]) Chem. News 90, 189—192. — [2]) J. physic. Chemistry 8, 383—415. — [3]) Daselbst 6, 209 (1902). — [4]) Daselbst 8, 593—637.

tiert. Auf Grund neuer Betrachtungen werden die Abweichungen von der Gleichung in einigen Fällen beseitigt, in anderen auf innere Veränderungen in der Substanz, die sich auch anderweitig dokumentieren, zurückgeführt. Die latente Verdampfungswärme wird erstens nach der thermodynamischen Gleichung, zweitens nach den Annahmen des Vfs. und drittens nach einer Theorie von H. Crompton berechnet. Die Ausdehnung der Betrachtungen auf die kritischen Erscheinungen gibt weitere Folgerungen der Theorie des Vfs. Für die kritische Temperatur ergibt sich eine allen nicht assoziierenden Substanzen gemeinsame Konstante. *A.*

J. Traube. Die Eigenschaften der Stoffe als Funktionen der Atom- und Molekularräume und Gedanken über die Systematik der Elemente[1]). — Vf. ist der Ansicht, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Elemente und Verbb. in erster Linie von dem Raume der Atome und Moll. abhängig sind. Ausgehend von den früher von ihm aufgestellten 3 Volumbegriffen: Innenvol. der Atome (Kernvol.), Außenvol. der Atome und Kovol., bringt er mit den Vol.-Verhältnissen in Beziehung: Chemische Materie und Lichtäther, Verschiedenartigkeit der elementaren Materie, Druck und Kohäsion, Härte und Elastizität, Kompressibilität und Wärmeausdehnung, Weglänge und Diffusionsgeschwindigkeit, innere Reibung, Smp., Verdampfungswärme, Sdp. und kritische Temperatur, Oberflächenspannung, Lichtbrechung, Dielektrizitätskonstante, spez. Wärme, Kristallform, Valenz, Affinität, Bildungswärme und Verbrennungswärme, EMK, Zersetzungsspannung und Lösungstension. Kennt man das Vol. eines Stoffes bei 2 verschiedenen Temperaturen, so sei man imstande, den Stoff sowohl in bezug auf seine physikalischen wie chemischen Eigenschaften teils qualitativ, zum großen Teil sogar quantitativ zu beschreiben. *A.*

J. Traube. Über den Raum der Atome und Moleküle[2]). — Eine kurze Zusammenfassung des wesentlichen Inhaltes der zahlreichen Arbeiten des Vfs. über Atom- und Molekularvolumina. *A.*

L. Décombe. Über eine neue Bestimmung der molekularen Zwischenräume in festen Körpern und Flüssigkeiten[3]). — In einem kontinuierlichen Spektrum kann die Anzahl der Strahlen verschiedener Wellenlänge nicht „unendlich", sondern nur „sehr groß" sein. Während im gasförmigen Zustande jede Mol.-Art nur eine begrenzte Zahl bestimmter Schwingungsarten aufweist, finden durch die Zusammendrängung der Moll. in Fll. und festen Körpern gegenseitige Störungen statt. Doch können diese im Innern der Körper wegen der allseitig gleichen Beeinflussung nicht zu einer unendlichen Mannigfaltigkeit führen. In der Oberflächenschicht dagegen tritt mit der Annäherung an die Oberfläche eine stete Änderung der Beeinflussung ein: die Anzahl der resultierenden Schwingungsarten muß also der Anzahl von Mol.-Schichten innerhalb der Sphäre der mol. Wirksamkeit entsprechen. Indem Vf. den Radius der letzteren $= 0{,}05\,\mu$ setzt, berechnet er, unter gewissen Annahmen, aus den ausgedehntesten bisher erhaltenen kontinuierlichen

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 372—384. — [2]) Boltzmann-Festschrift, Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1904, S. 430—440. — [3]) Arch. ph. nat. [109] 17, 133—138.

Spektren von 15 m Länge (in welchen er mindestens 3.10^5 Strahlen annimmt) die mol. Zwischenräume zu $^1/_{30000}\,\mu$ im Minimum, in guter Übereinstimmung mit ganz andersartigen Betrachtungen von M. Lippmann und W. Thomson über den Durchmesser der Moll. *A.*

J. Bernstein. Berechnung des Durchmessers der Moleküle aus kapillar-elektrischen Versuchen [1]). — Vf. nimmt an, daß bei Lippmanns Grundversuch, auf dem die Konstruktion des Kapillarelektrometers beruht, auf der Oberfläche des Hg in Berührung mit der lufthaltigen Fl. sich eine mol. Schicht von HgO bilde, die dann kathodisch zu Hg reduziert werde. Berechnet man die Arbeit der maximalen Verschiebung des Meniskus und vergleicht sie mit der Wärmetönung der Rk.: $HgO + H_2 = Hg + H_2O$, so ergibt sich die Menge des reduzierten HgO, und daraus die Dicke der die Elektrokapillarität bedingenden Schicht zu $6{,}18 . 10^{-7}$ mm. Dieser Wert stimmt der Größenordnung nach mit den früher für den Durchmesser der Moll. gefundenen überein. *A.*

F. Haber. Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension [2]). — Unter der Annahme, daß die aus der kinetischen Gastheorie berechnete Größe der Molekel richtig ist, finden sich nach Ostwald [3]) in einer Lsg. mit einer Ionenkonz. von $2 . 10^{-18}$ 2 Atomionen im ccm, in einer Lsg. mit 10^{-24} nur 1 Atomion im Liter. Um sich die Homogenität von Komplexlsgg. mit solchen Metallionen (z. B. die $Ag^{\cdot}$-Ionen in KCN-Lsgg.) vorstellen zu können, nimmt Ostwald [3]) an, daß der Reihe nach jedes Silberatom eine sehr kurze Zeit lang in den Ionenzustand gelangt. Vf. macht darauf aufmerksam, daß man dann zu Reaktionsgeschwindigkeiten kommen würde, die bedeutend größer als die Lichtgeschwindigkeit sind. Ist Z_{vk} die Zeit, die notwendig ist, um 1 Mol eines Komplexes aus seinen Ionen in normaler Lsg. dieser Ionen zu bilden, und Z_{zk} die Zerfallszeit eines Mol des Komplexes unter den entsprechenden Bedingungen, so ist nach den Erörterungen des Vfs.

$$\frac{Z_{vk}}{Z_{zk}} = \frac{[Ag^{\cdot}] . [CN']^3}{[Ag\,CN_3]''} = 1{,}13 . 10^{-22}.$$

Die letzte Zahl ist von Bodländer [4]) ermittelt. Die Zerfallszeit Z_{zk} kann nicht größer sein als 10^{-2} Sekunden. Für Z_{vk} erhält man dann den Wert 10^{-24} Sekunden. Das Licht legt eine Weglänge von atomistischer Dimension in 10^{-18} Sekunden zurück, braucht also eine Million mal länger. Nach Vf. muß man also entweder die Atomtheorie aufgeben oder die Realität der Ionenkonzz. unterhalb 10^{-14} leugnen und sie nur als Rechengrößen betrachten. Vf. macht darauf aufmerksam, daß man bei Potentialmessungen diese kleinen Ionenkonzz. nicht unmittelbar, sondern nur indirekt bestimmt. *Fu.*

G. Bodländer. Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension [5]). — Gegen die Arbeit von Haber [6]) mit dem gleichen Titel wendet Vf. ein, daß bei kleinen Konzz. die aktive

[1]) Ann. Phys. [4] **14**, 172—176. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 433—436. — [3]) Allg. Chem. II, 1, 881. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 167 (1904). — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 604—607. — [6]) Vgl. das vorang. Ref.

Masse vielleicht schneller abnimmt als die Konz. Solange man die durch Potentialmessung gefundenen Ionenkonzz. auf analytischem Wege kontrollieren kann, erhält man für sie übereinstimmende Resultate. Vf. meint, daß man nicht ohne Willkür behaupten könnte, unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit wäre die Potentialmethode nicht zuverlässig. Doch darin stimmt Vf. mit Haber überein, daß nicht diese minimalen Ionenkonzz., sondern wesentlich die Komplexionen die Träger der Rkk. dieser Lsgg. sind. *Fu.*

H. Danneel. Zeitgrößen der Komplexbildung, Komplexkonstanten und atomistische Dimension [1]). — Gegen Haber [2]) wendet Vf. ein, daß man nicht anzunehmen gezwungen sei, daß bei einer Rk. die elektrischen Ladungen so große Wege, wie der Durchmesser eines Atoms ist, zurückzulegen haben. Auch möchte er lieber die Teilbarkeitsgrenze der Atome und Molekel aufgeben, als die Realität der winzigen Ionenkonzz. leugnen. *Fu.*

R. Abegg. Elektrodenvorgänge und Potentialbildung bei minimalen Ionenkonzentrationen [3]). Bemerkungen zum Thema von Haber und Bodländer [4]). — Vf. ist trotz der bestehenden Schwierigkeiten geneigt, die minimalen Ionenkonzz. der Metallionen in Komplexlsgg. für ausschlaggebend bei der Potentialbildung zu halten. Er erinnert daran, daß das Zustandekommen von manchen Rkk. auch von der Anwesenheit ganz geringer Spuren Wasser abhängig ist. Auch ist die Annahme der primären Abscheidung dieser Metallionen bei der Elektrolyse der Komplexlsgg. durch Ausführungen Danneels [5]) sehr wahrscheinlich gemacht. Nach Ansicht des Vfs. könnte man überall da Ionen vermuten, wo Rkk. mit sehr großer Geschwindigkeit auftreten. *Fu.*

F. Haber. Über die kleinen Konzentrationen [6]). — Vf. hält die von Danneel [7]) entwickelte primäre Metallabscheidung aus Komplexlsgg. nicht für annehmbar. Gegen die Ausführungen Bodländers [7]) wendet er ein, daß er die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes bis zu den minimalen Metallionenkonzz. mancher Komplexlsgg. nicht ohne weiteres annehmen könnte. Mit Abegg [7]) ist Vf. der Ansicht, daß Ionenrkk. bedeutend schneller verlaufen wie Rkk. zwischen undissoziierten Molekeln, bemerkt aber, daß mit wachsender Verdünnung auch die Geschwindigkeit dieser Rkk. abnehmen müsse und daß man bei unserem verhältnismäßig groben Vermögen für zeitliche Differenzierung nicht jede „momentan" verlaufende Rk. als Ionenrk. ansehen müsse, besonders wenn Ionen gar nicht oder nur in winziger Menge nachweisbar sind. *Fu.*

D. J. Mendelejeff. Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers [8]). — Werden dem *Äther* überhaupt stoffliche Eigenschaften zugeschrieben, so können ihm auch die beiden allgemeinsten Attribute der Materie, Gew. und chemische Charakteristik, nicht fehlen, und zwar muß sein Gew. als außerordentlich gering, seine chemische Natur als

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 609—610. — [2]) Vgl. die vorang. Reff. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 607—609. — [4]) Vgl. die vorang. Reff. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 762—765. — [6]) Daselbst **10**, 773—776. — [7]) Vgl. die vorang. Reff. — [8]) Prometheus **15**, 97—102, 121—125, 129—134, 145—151; Naturw. Rundsch. **19**, 273—275, 289—291.

indifferent (nach Art der Gase der He-Gruppe) angenommen werden, um das ganze Verhalten des Äthers, besonders sein Durchdringungsvermögen zu erklären. Ist im *periodischen System* — nach der glänzenden Bestätigung der Interpolationen — auch eine Extrapolation erlaubt, so fehlt zunächst in der ersten Reihe ein Glied der „nullten" Gruppe (He-, Ne-Gruppe), für das sich ein Atomgew. von etwa 0,4 berechnet. Vielleicht ist dies das *Coronium*. Der Äther selbst könnte in die „nullte" Reihe der „nullten" Gruppe zu stehen kommen. Für sein Atomgew. ergibt sich auf Grund der Tatsache, daß er von den größten Fixsternen nicht im Anziehungsbereich festgehalten wird, aus der kinetischen Gastheorie unter Annahme einer Temperatur des Weltraumes von — 80° der Wert von höchstens einem Milliontel des Wasserstoffs. Die Eigenschaften der *radioaktiven* Elemente sucht Vf. durch Ein- und Ausströmen von Ätheratomen zu erklären. *A.*

Gustav Wendt. Zur Frage der neuen, gasförmigen Elemente und des Systems der Elemente [1]). — Veranlaßt durch Arbeiten von Mendelejeff und Rudorf-Riesenfeld, verweist Vf. darauf, daß er der erste gewesen ist, der die Behauptung aufgestellt hat, daß die astrophysikalische Entw. der Gestirne mit der Entw. der Elemente als Hand in Hand gehend, bzw. als eine Entw. der Elemente zu betrachten sei. Auch der Ausdruck „Entw. der Elemente" sei von ihm zuerst gebraucht. Vf. verweist dann auf seinen „Stammbaum der Elemente", in den sich sowohl H wie die Heliumgruppe ohne die geringste Schwierigkeit einfügen lassen. Die Phänomene der Radioaktivität führt Vf. auf das Verdunsten (unter teilweiser Zers.) einer unbekannten Art von Verbb. zurück, die vielleicht der Heliumreihe bzw. einer bisher noch unbekannten Seitenlinie derselben angehören. *Tr.*

Henri Moissan. Klassifikation der Elemente [2]). — Vf. behandelt in diesem Aufsatze, der mit der Einleitung seines „Traité de Chimie minérale" identisch ist, den Begriff „Element", die Verbreitung und Verteilung der Elemente, die Fragen nach ihrem Wesen, Ursprung und Zusammengehörigkeit. Vf. selbst gibt eine Klassifikation der Elemente in folgenden Familien: H, He. — F, Cl, Br, J. — O, S, Se, Te. — Ne, Ar, Kr, Xe. — N, P, As, Sb, Bi, Va, Ni, Ta. — B. — C. — Si, Ti, Zr, Ge, Sn. — Cs, Rb, K, (NH_4), Na, Li. — Ca, Sr, Ba, Ra. — Seltene Erden, Th. — Be, Mg, Zn, Cd. — Al, Ga, Jn. — Co, Ni, Fe, Mn, Cr, Mo, W, U. — Tl, Pb. — Cu, Hg. — Ag. — Au. — Os, Ru, Pt, Pd, Ir, Rh. *A.*

J. Koppel. Die allotropen Modifikationen der Elemente [3]). (Habilitationsvortrag.) — *Allotropie* ist jegliche Form der Isomerie eines Elementes; sie ist stets dort vorhanden, wo ein Element im freien Zustande mit verschiedenen Energieinhalten auftritt. Danach sind die Ionen nicht, wohl aber die kolloidalen Formen der Elemente zu den allotropen Zuständen zu rechnen. Vf. bespricht der Reihe nach die wichtigsten *allotropen Modifikationen* und betont, daß solche besonders

---

[1]) Apoth.-Zeitg. **19**, 743—744. — [2]) Revue générale de Chimie pure et appl. 7, 73—82; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1119. — [3]) Naturw. Rundsch. **19**, 249—251, 261—263.

bei den mittleren Gruppen des periodischen Systems, den „amphoteren“ Elementen, vorkommen. *A.*

L. de Launay. Über die Verteilung der chemischen Elemente in der Erde und eine mögliche Beziehung zu den Atomgewichten [1]). — Rein geologische Betrachtungen führen den Vf. dazu, die Verteilung der Elemente in der Erde, zur Zeit ihres flüssigen Zustandes, von oben nach unten in folgender Reihenfolge anzunehmen, wobei jedes Element in diejenige Gruppe eingereiht ist, in der es wahrscheinlich ursprünglich vorgeherrscht hat: 1. H; 2. O, N; 3. Si, Al, Na; K, Mg, Ca; 4. Cl, S, P; 5. Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Ti, V; 6. Cu; 7. Zn, Pb; Sb, Ag; Hg, Bi, W, Au; Ur, Ra. Diese Reihenfolge entspricht annähernd derjenigen der Atomgewichte. Es scheint also, daß die Elemente sich um so weiter vom Erdzentrum angeordnet haben, je geringer ihr Atomgew. ist, wie wenn die Atome, bei jenen hohen Temperaturen, absolut frei von jeder chemischen Affinität, in der flüssigen rotierenden Kugel nur der zentralen Anziehungskraft und der Zentrifugalkraft gehorcht hätten. *A.*

G. D. Liveing. Über die wahrscheinliche Anwesenheit der neu entdeckten Gase der Erdatmosphäre in der Sonne [2]). — Aus dem Vergleich der Photogramme des Spektrums der Chromosphäre, welche Humphrey während der totalen Sonnenfinsternis im Mai 1901 auf Sumatra aufnahm, mit den von Dewar und dem Vf. gemessenen Wellenlängen der Gase der Erdatmosphäre ergab sich bei 209 von 339 Strahlen aus Humphreys Liste eine sehr nahe Übereinstimmung mit den Linien von He, Ne, Ar, Kr, Xe. Das Vorkommen dieser Gase in der Sonnenchromosphäre wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht. Vf. zeigt, daß auch andere Gründe für diese Annahme sprechen. Während des Laufes der Erde in ihrer Bahn müssen in den äußersten Schichten der Erde einzelne Teilchen in den interplanetaren Raum entweichen, andere aufgelesen werden, und so muß im Laufe der Jahrmillionen ein Austausch zwischen den Atmosphären von Erde und Sonne vor sich gehen, an dem sich besonders die leichtesten, flüchtigsten Gase beteiligen werden. *A.*

R. Abegg. Die Valenz und das periodische System. Versuch einer Theorie der Molekularverbindungen [3]). — Diese Abhandlung erschien in kürzerer Form in Christiania Videnskabs Selskabets Skrifter 1902 [4]). Die Erweiterungen beziehen sich meist auf Einzelheiten. Besonders die Abstufung der Elektroaffinität im periodischen System ist ausführlicher behandelt. *Fu.*

Geoffrey Martin. Notiz über den Zusammenhang zwischen negativer Elektrizität und der Valenz der Atome [5]). — Durch Zufuhr negativer Elektrizität können häufig außergewöhnlich hohe Atomvalenzen auftreten ($NO \longrightarrow NO_3$; $SO_2 \longrightarrow S_2O_7$). Aus wäss. H_2S-Lsg. scheidet sich bei der Elektrolyse der Schwefel anodisch ab und ist dann l. in CS_2; aus wäss. SO_2-Lsg. dagegen kathodisch und unl. in CS_2. Der zweiwertige S des H_2S und der Sulfide scheidet sich bei Wegführung der negativen Elektrizität, der mehrwertige aus den Verbb. mit O

[1]) Compt. rend. **138**, 712—714. — [2]) Proc. Cambr. Philos. Soc. **12**, 2; Ref. Chem. News **90**, 103—104. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 330—380. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 13. — [5]) Chem. News. **89**, 25—26.

oder Halogenen bei Zufuhr negativer Elektrizität aus. Ähnlich verhalten sich Cr und Fe. Dies stützt die Ansicht vom Zusammenhange der Valenz eines Elementes mit der Quantität darin enthaltener negativer Elektrizität. *A.*

Jean Billitzer. Zum Begriffe der chemischen Valenz[1]). — Im ersten Teile seiner Ausführungen sucht Vf. den Begriff der chemischen Valenz unabhängig von jeder Mol.-Theorie zu entwickeln, wobei er jedoch nicht umhin kann, Moll. und Atome als Stütze für die Anschauung zu benutzen. Indem er auch Gemische betrachtet, gelangt er zu der Ansicht, daß die Valenz eines Elementes zu einem anderen die unendliche Zahlenreihe von Null bis zu einem Maximalwerte durchlaufen kann. Im übrigen ist die Valenz von Temperatur und Druck abhängig, bei hohen Temperaturen ist z. B. C_2H_2 eine gesättigte Verb. Um die Verschiebung der Wertigkeit eines Elementes mit der Temperatur zu erkennen, kann man die Bildungswärmen der Verbb. verschiedener Valenzstufen vergleichen, weil diese mit der Annäherung an den absoluten Nullpunkt den freien Bildungsenergien immer näher kommen. Überall findet man, daß die Elemente bei ihrer Verb. größere Wärmetönungen liefern, wenn sie mit mehr Valenzen in dieselben treten, daß also die Wertigkeit im allgemeinen mit steigender Temperatur abnimmt. Zum Vergleich der Wertigkeit verschiedener Elemente müßte man vergleichbare Temperaturen, d. h. gleiche Bruchteile der kritischen Temperaturen benutzen; da aber die letzteren nur selten bekannt sind, wird man die Sdpp., oder wo auch diese nicht bestimmt sind, die Smpp. als vergleichbar setzen. In den Vertikalreihen des periodischen Systems findet man, daß die Wertigkeit mit der Schwerflüchtigkeit bzw. Schwerschmelzbarkeit zunimmt, weil eben die schwerer flüchtigen Elemente bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen betrachtet werden. Die Frage der chemischen Affinität zu den einzelnen Elementen bedarf noch der näheren Erörterung. *A.*

August Pfannstiel. Die Wertigkeit der Elemente[2]). — Vf. verficht die Annahme einer konstanten Wertigkeit für jedes Element, die seiner höchsten Sättigungsstufe entspricht. Verbb., in denen das Element anscheinend mit niederer Valenz auftritt, seien durch Annahme von Doppelmolekeln oder aber als ungesättigte Verbb. zu erklären. In keinem Falle dürfe man von einem Element sagen, es sei zwei- und dreiwertig usw. *A.*

R. Amberg. Zur Frage der Wertigkeit der Elemente[3]). — Gegenüber Pfannstiel (vgl. das vorst. Ref.) zeigt Vf., daß die Annahme einer konstanten Wertigkeit der Elemente undurchführbar ist. *A.*

Nikolaus Wesin. Über die Valenz der Elemente[4]). — Vf. widerlegt die Ansichten von Pfannstiel (vgl. das vorletzte Ref.) über konstante Valenz der Elemente und führt dessen Annahme von Doppelmolekeln durch einige Beispiele ad absurdum. *A.*

F. Willy Hinrichsen. Zur Valenzfrage[5]). — Im Anschluß an die Diskussion über konstante oder wechselnde Wertigkeit (vgl. die vorst. Referate) verweist Vf. auf seine Monographie „Über den gegen-

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 391—419. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 297—298. — [3]) Daselbst, S. 399—400. — [4]) Daselbst, S. 471—472. — [5]) Daselbst, S. 567—568.

wärtigen Stand der Valenzlehre"[1]). Die ganze Streitfrage sei nur darauf zurückzuführen, daß zwei verschiedene Dinge mit dem einen Worte Wertigkeit oder Valenz bezeichnet werden, einerseits das maximale Sättigungsvermögen eines Elementes, andererseits der in einer Verbindung gerade erreichte Substitutionswert desselben. *A.*

Wilhelm Vaubel. Über die Frage der Wertigkeit der Elemente[2]). — Vf. stellt die leitenden Grundsätze seiner Wertigkeitstheorie, die er in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie ausführlich behandelt hat, kurz zusammen. Danach kommt jedem Atom ein maximales Verbindungsvermögen zu, wobei aber Haupt- und Nebenvalenzen zu unterscheiden sind. Die Nebenvalenzen und unter gewissen Umständen auch die Hauptvalenzen kommen nicht immer zur Besetzung. Die Hauptvalenzen unterscheiden sich noch dadurch voneinander, daß die einen elektrische Ladung aufzunehmen vermögen, die anderen nicht. Auf Grund gewisser Voraussetzungen wird die Anzahl der Valenzen für die einzelnen Elemente abgeleitet, wobei aber für die letzten 3 Gruppen des periodischen Systems noch Unsicherheit besteht. Für die Alkalimetalle nimmt Vf. eine Haupt- und zwei Nebenvalenzen an. *A.*

G. J. Stokes. Eine neue Theorie des periodischen Systems[3]). — Vf. führt die 7 Gruppen des periodischen Systems auf 7 aus der formalen Logik entnommene graphische Schemata zurück. Die achte Gruppe unterzubringen, ist ihm noch nicht gelungen. *A.*

Bericht des Internationalen Atomgewichtsausschusses[4]). (Mitglieder: F. W. Clarke, H. Moissan, K. Seubert, T. E. Thorpe.) — In der Atomgewichtstabelle für 1904, die noch für beide Einheiten, O = 16 und H = 1, aufgeführt ist, haben gegenüber jener von 1903 nur 2 Abänderungen Aufnahme gefunden: Cs mit 132,9 (O = 16) statt 133, nach Richards und Archibald, und Ce mit 140,25 statt 140, nach Brauner. Eine Änderung der Werte für La und J wäre noch verfrüht. Der Ausschuß empfiehlt die Vornahme von Neubestimmungen bei Ga, In, Nb, Ta, Hg, Sn, Bi, Sb, Pd, P und besonders Si, deren Atomgewichte noch mit Unsicherheiten behaftet sind. Vielfach wird die Löslichkeit des Glases nicht genügend berücksichtigt, unter Umständen wird sich die Anwendung von Quarzglas empfehlen. *A.*

Internationale Atomgewichtstabelle[5]). — Die Atomgewichtskommission der Deutschen chemischen Gesellschaft (Landolt, Ostwald, Wallach) wendet sich mit einem Schreiben an die Mitglieder der großen internationalen Atomgewichtskommission mit dem Antrage, deren Subkommission zu veranlassen, künftig nur *eine* Atomgewichtstabelle, und zwar auf der Basis O = 16, herauszugeben. In der ausführlichen Begründung wird unter anderem ein Schreiben des Präsidenten des Kaiserlichen Gesundheitsamtes in Berlin, das sich in dem gleichen Sinne ausspricht, wiedergegeben. *A.*

---

[1]) Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. **7**, Heft 7—8. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 883. — [3]) Chem. News **90**, 159. — [4]) Ber. **37**, 7—10; Zeitschr. physik. Chem. **47**, 116—118; Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 1—4; Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1—5; vgl. auch JB. f. 1903, S. 14 ff. — [5]) Chem. News **90**, 28—30.

Joji Sakurai und K. Ikeda. Internationale Atomgewichte [1]. — Vff. veröffentlichen einen Brief, den sie an F. W. Clarke als den Vorsitzenden des Ausschusses der Internationalen Atomgewichtskommission gerichtet haben, und in welchem sie lebhaften Protest gegen die doppelte Tabelle der Atomgewichte einlegen. Ferner rügen sie Inkonsequenzen hinsichtlich der Anzahl der angeführten Decimalstellen, weiterhin die Abänderung der Symbole für Be und Nb in Gl und Cb und endlich den ungenügenden Zusammenhang zwischen dem Ausschuß und der großen Internationalen Atomgewichtskommission. *A.*

H. Erdmann. Ganzzahlige Atomgewichte [2]. — Vf. empfiehlt für alle Fälle, „wo es nicht auf die minutiöseste Genauigkeit der Rechnungen ankommt", eine von ihm in Gemeinschaft mit A. v. Baeyer ausgearbeitete Atomgewichtstabelle, bei welcher die meisten Werte auf ganze Zahlen, diejenigen von Ar, Mn, Pr, Se, Te auf halbe Einheiten abgerundet sind, unter Zugrundelegung von H = 1. *A.*

H. Erdmann. Welche Atomgewichte sind zur Anwendung in technischen und wissenschaftlichen Laboratorien, sowie zum Gebrauche für Behörden die empfehlenswertesten [3]? — Vf. empfiehlt aufs neue die auf Wasserstoff = 1 bezogenen Atomgewichte; für viele Zwecke sei dabei Abrundung auf ganze Zahlen zulässig. Der gegenteilige Standpunkt des Kaiserlichen Gesundheitsamtes wird vom Vf. heftig angegriffen. *A.*

F. W. Clarke. Elfter Jahresbericht des Atomgewichtskomitees. Im Jahre 1903 veröffentlichte Bestimmungen [4]. — Vf. stellt die Ergebnisse der im letzten Jahre ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen zusammen, und zwar von K, Cs, F, Fe, Sb, La, Ce, Ra, Kr, Bi, Te und erwähnt einige andere auf Atomgewichte bezügliche Arbeiten. *A.*

E. W. Wetherell. Ein Versuch, die Unregelmäßigkeiten der Atomgewichte von Beryllium, Argon und Tellur zu erklären [5]. — Vf. findet, daß in der nullten, zweiten, vierten und sechsten Gruppe des periodischen Systems die Atomgewichte mit wenigen Ausnahmen den Multiplen von 4 entsprechen oder aber zwischen 2 Multiplen von 4 liegen. Um die Ausnahmen zu erklären, denkt sich Vf. die Atome von Be, Ar, Se, Br, Kr, Te mit „Satelliten" fest verbunden, wodurch ihr Atomgewicht um einige Einheiten erhöht erscheint. *A.*

E. W. Wetherell. Ein Erklärungsversuch für das Vorkommen von Zink, Cadmium und Quecksilber in derselben Gruppe mit den alkalischen Erden, von Zinn und Blei in der Kohlenstoffgruppe und von Kupfer, Silber und Gold in derselben Gruppe mit den Alkalimetallen [6]. — Vf. erklärt jetzt auch die Differenz zwischen den Atomgewichten einer Anzahl anderer Elemente und den Multiplen von 4 (vgl. das vorst. Ref.) durch die Ggw. von „Satelliten". Wo diese nicht sehr klein im Verhältnis zum „planetaren" Atom sind, erscheinen die Eigenschaften des betreffenden Elementes erheblich modifiziert. *A.*

---

[1] Chem. News **89**, 305. — [2] Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1397—1398. — [3] Chemikerzeit. **28**, 679. — [4] Amer. Chem. Soc. J. **26**, 235—244; vgl. JB. f. 1903, S. 16. — [5] Chem. News **90**, 260—262. — [6] Daselbst, S. 271.

Max Reinganum. Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Bestandteile [1]). — Zur Berechnung des Molekularvolumens von Halogensalzen aus den Atomvolumina der Kompomenten hat Vf. die Formel abgeleitet: $M = k_1 . A^2_{Me} + k_2 . A^2_{Hal}$, wo M das Molekularvolumen, A_{Me} und A_{Hal} das Atomvolumen des Metalls und des Halogens im Zustande des festen Elementes bezeichnen. Der Wert der Konstante k_1 ist für die Alkalien und Erdalkalien gleich 0,010, der für $k_2 = 0{,}052$. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Molekularvolumina ist befriedigend. *E. S.*

Max Reinganum. Über eine mögliche Beziehung der Serienspektren zum Atomvolumen [2]). — Nimmt man an, daß das Ende der Nebenserien durch die Konstante A der Kayser-Rungeschen Formel gegeben ist, so lassen sich 5 Gruppen chemisch untereinander verwandter Elemente bilden, nämlich: Li, Na, Ka, Rb, Cs; Cu, Ag; Zn, Cd, Hg; Ma, Ca, Sr; Al, Zn, Tl, innerhalb deren die Seriengrenze um so mehr nach Rot verschoben ist, je größer das Atomgewicht ist. Vf. zeigt, daß die Beziehung noch deutlicher wird, wenn man statt des Atomgew. das Atomvol. einsetzt. Je größer letzteres, desto kleiner ist der Wert von A. Dividiert man die Atomvoll. der zweiten Gruppe durch 4 und die der dritten durch 6, so erhält man mit Ausnahme von In und Zn aus allen Gruppen eine Reihe, in der das Serienende um so mehr im Roten liegt, je größer das auf diese Weise geteilte Atomvol. ist. Nennt man letzteres V, so ergibt sich annähernde Proportionalität zwischen $\log A$ und $\log V$. *H. D.*

Stöchiometrie der Gase und Flüssigkeiten.

E. Theisen, München. Verfahren zur Reinigung und Trocknung von heißen Gasen. D. R.-P. Nr. 147942, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 111824 [3]). — Die Gase werden zunächst durch Centrifugierung unter Benutzung der gleichen im Kreislauf sich bewegenden erhitzten Waschflüssigkeitsmenge und unter Verdampfung derselben im Centrifugierapp. gereinigt, während die Niederschlagung der gebildeten Dämpfe zur Trocknung des Gases nach Verlassen des Centrifugierapp. in getrennten Kühlvorrichtungen erfolgt. *Bsch.*

J. B. Goebel. Über die genauere Zustandsgleichung der Gase [4]). — Vf. hat die van der Waalssche Gleichung unter Berücksichtigung des Molekularvol. verschiedener Gase modifiziert. Mit Hilfe der neuen Form lassen sich die kritischen Größen Druck, Vol. und Temperatur berechnen und ergeben in den betrachteten Fällen: Kohlensäure, Äthylen, Stickoxydul, Stickstoff, Sauerstoff und Luft gute Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten. Die modifizierte Zustandsgleichung der Gase ist auf ausgedehnte Volum- und Temperaturintervalle anwendbar. *W. H.*

---

[1]) Ber. phys. Ges. 2, 294—295. — [2]) Physik. Zeitschr. 5, 302—303. — [3]) Patentbl. 25, 174. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 471—489.

J. B. Goebel. Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. II[1]). — Vf. gibt eine ausführliche Darstellung der Ableitung der im vorigen Referate besprochenen Modifikation der Zustandsgleichung, mathematische Entwickelungen, die sich nicht kurz wiedergeben lassen. Zum Schlusse wird für die untersuchten Gase (s. vorherg. Ref.) die spezifische Anziehung ε (in kg) berechnet. Folgende Zahlenwerte werden erhalten:

Formel	CO	CO_2	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
ε	523	550	1731	1696	1933

Für Stoffe ähnlicher Zus. ist daher ε annähernd gleich. *W. H.*

J. B. Goebel. Über die genauere Zustandsgleichung der Gase. III[2]). — Die spezifische Anziehung ε, mit der sich zwei in der Entfernung 1 cm voneinander befindliche Massepunkte von der Masse 1 in einem Molekülsystem anziehen, ist von der chemischen Natur der Stoffe abhängig. Man kann ε einmal dem Werte a der van der Waalsschen Gleichung proportional setzen (I.), andererseits nach einer empirischen Formel, welche der Anzahl der im Molekül vorhandenen C-, Cl- und H-Atome Rechnung trägt, berechnen. Die nach I. mittels der Zahlen von Guye und Friderichs erhaltenen Werte für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen und deren Chloriden stimmen mit den nach II. berechneten Zahlen gut überein. Eine ähnliche Berechnung läßt sich auch für Amine durchführen. *W. H.*

G. Melander. Über Verdichtung der Gase an der Wand der Gefäße[3]). — Bei den bisherigen Untersuchungen über die Zustandsgleichung der Gase ist der Einfluß der Verdichtung der Gase an den Gefäßwänden ganz vernachlässigt worden. Vf. beschreibt eine Anordnung, die Größe der Kondensation experimentell zu bestimmen. *E. S.*

Daniel Berthelot. Über den wahrscheinlichsten Wert der für den Zustand vollkommener Gase charakteristischen Konstante R[4]). — Gase nähern sich um so mehr dem vollkommenen Zustande, je kleiner ihr Druck ist; mit sinkendem p strebt das Prod. pv einem endlichen Grenzwert zu. Die Beziehung von pv zu p bei konstanter Temperatur läßt sich für kleine Drucke in vielen Fällen durch eine Gerade darstellen und daher der Grenzwert für $p = 0$ mit großer Sicherheit extrapolieren. So kann man aus der mittleren Kompressibilität eines Gases zwischen 0 und 1 atm., seinem Mol.-Gew. und seinem Liter-Gew. im Normalzustande R berechnen. Unter Verwertung der genauesten vorliegenden Messungen und Berücksichtigung sämtlicher Korrektionen findet Vf. so für eine Reihe von Gasen in vorzüglicher Übereinstimmung: Vol. eines Mol. im Normalzustande $V_0 = 22{,}412\,\mathrm{l}$; absolute Temperatur des Smp. von Eis $T_0 = 273{,}09$; $R = V_0/T_0 = 0{,}082\,07$ mit einer Genauigkeit von etwa $^1/_{8000}$. N_2 gibt erheblich abweichende Werte, so daß an der Richtigkeit des Atomgewichts 14,04 gezweifelt werden muß. *A.*

W. Nernst. Über die Zahlenwerte einiger wichtiger physikochemischer Konstanten[5]). — Im Anschluß an die genaue Auswertung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 129—161. — [2]) Daselbst **50**, 238—240. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 789—792. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 621—629. — [5]) Daselbst, S. 629—630.

der Gaskonstante R durch Daniel Berthelot[1]) berechnet Vf. diese Größe in verschiedenen Einheiten. Es wird

$$\begin{aligned} R &= 0{,}08207 \text{ (Liter-atm.)}, \\ &= 0{,}8316 \,.\, 10^8 \text{ (Erg)}, \\ &= 1{,}9851 \text{ (g-cal.)}, \\ &= 0{,}8613 \,.\, 10^{-4} \text{ (Watt)}. \end{aligned}$$

Ist Δ die Dampfd. eines Gases, bezogen auf Luft, so wird sein Mol.-Gew. $M = 28{,}979\,\Delta$. *A.*

J. E. Trevor. Die Ausdehnungsarbeit eines dissoziierenden Gases[2]). — Für ein binär dissoziierendes Gas vom Typus $N_2O_4 \rightleftarrows 2\,NO_2$, dessen beide Komponenten als ideale Gase anzusehen sind, berechnet Vf. auf Grund von Gibbs' Potentialtheorie die Gleichungen für die Ausdehnungsarbeit einmal bei konstanter Temperatur und zweitens bei konstantem Dissoziationsgrad, wobei natürlich die Temperatur entsprechend variierend gedacht werden muß. *A.*

R. Wachsmuth. Neuer Apparat zur akustischen Bestimmung der Dichte von Gasen und Dämpfen[3]). — Der Ton einer durch den betr. Dampf angeblasenen Pfeife wird mit dem einer regulierbaren Vergleichspfeife in einem passend montierten App. verglichen, ebenso auch der durch das Einblasen von Luft unter gleichen Bedingungen erhaltene Ton. Die Vergleichspfeife enthält eine Skala der Schwingungszahlen, die ebenso wie die Dampfdichten direkt abgelesen werden können. Sei n_0 die für Luft, n_x die für den Dampf erhaltene Schwingungszahl, so ist die Dampfdichte d annähernd gleich $\left(\frac{n_0}{n_x}\right)^2$, bezogen auf die Dichte der Luft. *W. H.*

Max Reinganum. Über die Frage genauer Molekulargewichtsbestimmungen aus der Dampfdichte[4]). — Vf. berechnet mit einer für schwach komprimierte Gase gültigen Modifikation der Zustandsgleichung aus DD.-Bestimmungen von Young am Isopentan und von Ramsay und Steele an einer Anzahl organischer Stoffe Mol.-Geww., die gute Werte ergaben. Es wird ferner gezeigt, daß die bei hohen Drucken von Young und bei niedrigen von Ramsay und Steele gefundenen Abweichungen der Dämpfe von den Gasgesetzen miteinander in Übereinstimmung sind. Durch Messung der DD. von Bzl. nach der Hofmannschen Methode konnte das experimentelle Material für das Studium dieser Abweichungen von den Gasgesetzen noch erweitert werden. Auch die hier erhaltenen Werte der Abweichungen stimmen mit den früheren Messungen überein. *W. H.*

W. Hampel. Über die Methode zur Dampfdichtebestimmung durch Druckvermehrung und ihre Genauigkeitsgrenzen im Verhältnis zu den bekannten Methoden[5]). — Außer den bekannten Methoden zur Bestimmung der DD., bei denen entweder das Gewicht eines gegebenen Vol. Dampf bei bekanntem Druck und Temperatur (Dumas) oder das Vol. einer bekannten Gewichtsmenge Dampf (Hofmann, V. Meyer)

---

[1]) Siehe vorst. Ref. — [2]) Boltzmann-Festschrift, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1904, S. 493—496. — [3]) Chemikerzeit. 28, 869—870. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 697—712. — [5]) Daselbst, S. 713—724.

gemessen wird, kann man als dritte Methode noch die Bestimmung der Druckvermehrung verwenden, die durch eine bekannte Menge Dampf bei bekannter Temperatur in einem gegebenen Vol. hervorgebracht wird. Vf. wendet Glaskolben an, die mit Luftpumpe und Manometer verbunden sind und eine geeignete Vorrichtung zum Eintragen der Substanz besitzen. Der Kolben wird in einem Bade von konstanter Temperatur evakuiert und die nach dem Eintragen des zu untersuchenden Stoffes bewirkte Druckvermehrung an einem als Manometer dienenden mit Hg gefüllten Luftthermometer mittels Kathetometers abgelesen. Die Methode steht, wie Versuche an Ä., Bzl., Toluol und Chlf. zeigten, den anderen an Genauigkeit nicht nach. *W. H.*

H. R. Carveth und R. E. Fowler. Studien über die Zusammensetzung von Dämpfen. III. Sättigung mittels Durchleitens von Luft [1]). — Zur *Mol. Gew.-Best.* kann man Dampfdruck von Lösungsmittel und Lsg. nach der statischen oder dynamischen Methode messen. Bei ersterer wird bei konstanter Temperatur im Barometerrohr direkt die Dampfdruckerniedrigung abgelesen, im zweiten Falle bei konstantem Druck die Temperatur beobachtet, bei welcher dieser Druck gerade erreicht ist (Sieden unter bestimmtem Druck). Beide Methoden geben gut übereinstimmende Resultate. Vff. prüfen eine weitere dynamische Arbeitsweise, die Methode des Luftdurchleitens, auf ihre Anwendbarkeit zur Mol. Gew.-Best. Hierbei wird ein Gas (Luft) mit dem Dampfe aus dem reinen Lsgs.-Mittel bzw. der Lsg. gesättigt und aus den erhaltenen Werten der Partialdruck berechnet. Die unter allen Kautelen ausgeführten Versuche, die eingehend beschrieben werden, zeigten jedoch, daß die Anwendung der Methode keine befriedigenden Resultate ergab, da die vollkommene Sättigung der Luft mit dem Dampf sehr schwierig war. *W. H.*

Lord Rayleigh. Über die Kompressibilität von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxyd zwischen den Drucken von einer Atmosphäre und einer halben Atmosphäre, und über die Atomgewichte der betreffenden Elemente. Vorläufige Mitteilung [2]). — Mit einem früher beschriebenen App. [3]) bestimmte Vf. die *Zusammendrückbarkeit* einiger Gase bei geringen Drucken. Aus den gefundenen Werten lassen sich die relativen DD. der Gase bei äußerster Verdünnung berechnen. Resultate ($pv_1 = pv$ bei 1 atm. Druck; $pv_{0,5} = pv$ bei $^1/_2$ atm. Druck; $D_1 = D$ bei 1 atm. Druck bezogen auf $O_2 = 16$; D_0 dieselbe bei sehr kleinem Druck):

	$\frac{pv_{0,5}}{pv_1}$	D_1	D_0
O_2	1,000 40	—	—
H_2 . . .	0,999 76	1,007 5	1,008 8
N_2 . . .	1,000 17	14,003	14,009
CO . . .	1,000 28	14,000	14,003

[1]) J. physic. Chemistry 8, 313—324. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 153—154. — [3]) Phil. Trans. 198, 417 (1902).

Die D. von H_2 ist vielleicht um 1 Prom. zu hoch. Bei Annahme von Avogadros Gesetz kann das Atom-Gew. von N unmöglich 14,05 sein. Das Atom-Gew. von C ergibt sich zu 12,006. *A.*

Ph.-A. Guye und Ed. Mallet. Über die Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff und den wahrscheinlichen Wert eines Atomverhältnisses [1]). — E. Vallier hat eine Methode angegeben [2]), um den Wert eines arithmetischen Mittels zu korrigieren, wenn derselbe aus einer beschränkten Zahl von Beobachtungen hergeleitet ist. Vff. wenden diese Rechnungsart auf die Untersuchungen von Morley [3]) an, der das Verhältnis O:H nach 3 direkten unabhängigen Methoden bestimmt hatte. Die an sich schon geringen Differenzen dieser Methoden werden durch die neue Fehlerrechnung noch um die Hälfte verringert; es ergibt sich O:H = 15,8789, 15,8786, 15,8786, also für H = 1 O = 15,8787, für O = 16 H = 1,00764. *A.*

Ph.-A. Guye. Neue Methode zur genauen Molekulargewichtsbestimmung permanenter Gase; Atomgewichte von Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff [4]). — Vf. entwickelt eine Gleichung, um aus den kritischen Daten eines Gases, daraus abgeleiteten Konstanten, der Gaskonstante R und der Gasdichte das Mol.-Gew. zu berechnen. Aus den besten vorliegenden experimentellen Beobachtungen anderer Autoren ergeben sich so folgende Mol.-Geww. (O = 16): H_2 = 2,0153, N_2 = 28,008, CO = 28,003 und daraus die Atom-Geww.: H = 1,00765, N = 14,004, C = 12,003, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit den früheren auf physiko-chemischem Wege gefundenen Werten, auch für N, während der von Stas für N bestimmte Wert 14,057 völlig abweicht. Das Atomgewicht von N scheint nach Vf. keinesfalls 14,01 zu überschreiten. *A.*

James Dewar. Physikalische Konstante bei niederen Temperaturen, die Dichten von festem Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff usw. [5]). — *Dichte von Sauerstoff* bei — 182,5°: 1,1181, bei — 195,5°: 1,1700, bei — 210,5°: 1,2386, bei — 252,5°: 1,4256. — *Dichte von Stickstoff* bei — 195,5°: 0,8042, bei — 210,5°: 0,8792, bei — 252,5°: 1,0265. — *Dichte von Wasserstoff* bei — 252,5°: 0,0700¼, bei — 258,29°: 0,0754½, bei — 259,9°: 0,0763. Das Molekularvol. V_0 der 3 kondensierten Gase bei 0° ist dann, berechnet nach der Mathiasschen Regel, V_0 = 21,21 für Sauerstoff, V_0 = 25,49 für Stickstoff, V_0 = 24,18 für Wasserstoff. Vf. diskutiert das abweichende Verhalten des Wasserstoffs durch Vergleichung seiner physikalischen Konstanten mit anderen Gasen. *L.*

A. Bestelmeyer und S. Valentiner. Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft [6]). — Vff. bestimmten die D. des *Stickstoffs* bei 81 bis 85° der absoluten Skala und bei Drucken von 16 bis 132 cm Hg, indem sie in einem geeignet justierten Luftthermometer, dessen Kugel mit reinem Stickstoff gefüllt war, Druck und Volumen beim Eintauchen in

---

[1]) Compt. rend. 138, 1034—1037. — [2]) Daselbst 128, 654. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 20, 68, 242, 417; JB. f. 1895, S. 464. — [4]) Compt. rend. 138, 1213—1215. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 251—261. — [6]) Ann. Phys. [4] 15, 61—73.

ein Gefäß mit flüssiger Luft maßen. Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mittels eines Platinwiderstandsthermometers mit Wheatstonescher Brücke ermittelt. Die Fehlergrenze betrug bei den kleinsten Drucken ∓ 0,63 Proz. Trägt man den Quotienten aus Druck p und Dichte $\lambda : p/\lambda$ als Ordinaten, den Druck p selbst als Abscissen auf, so erhält man für die absoluten Temperaturen $T = 81{,}4^0$ und $T = 85^0$ zwei parallele Geraden. Die für $p/\lambda = pv$ gefundenen Werte zeigen mit den nach der Formel $pv = 0{,}27774 . \vartheta - (0{,}03202 - 0{,}000253 . \vartheta)p$, worin ϑ die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, bezogen auf Stickstoff von 0° und 760 mm Druck, p den Druck bedeutet, berechneten Zahlen gute Übereinstimmung. Bemerkenswert ist, daß die Kurve bis in die nächste Nähe des Verflüssigungsdruckes ohne Krümmung verläuft. *W. H.*

Siegfried Valentiner. Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft [1]. — Vf. hat das Verhältnis $c_p/c_v = k$ für Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft bestimmt. Es wurde die Schallgeschwindigkeit bei dem gleichen Ton einmal unter gewöhnlichen, das andere Mal unter den im Versuche angewandten Bedingungen gemessen. Zur Berechnung diente die Formel

$$\frac{k}{k_1} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^2 . 76 . (1 + \alpha t) \frac{h_1 \vartheta}{p^2 v^2} .$$

Hierin bedeutet k den Wert von c_p/c_v in dem Untersuchungs-, k_1 die gleiche Größe im Kontrollrohr, λ und λ_1 bzw. die halbe Wellenlänge in beiden Rohren, n die Schwingungszahl (5080) des Tones, h_1 die Konstante, ϑ die Temperatur der flüssigen Luft. Die Fehlergrenze bei den Versuchen, die eingehend beschrieben und durch eine Anzahl Abbildungen erläutert werden, betrug ∓ 0,28 Proz. Das wesentlichste Ergebnis der Arbeit ist folgendes: Das Verhältnis der spez. Wärmen c_p/c_v des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft nimmt in erster Annäherung zu proportional dem Verhältnis des angewandten Druckes p zum Sättigungsdruck s der benutzten Temperatur. *W. H.*

Alexander Scott. Die Verbindungsvolumina von Kohlenoxyd und Sauerstoff [2]. — Das Volumverhältnis, in welchem sich CO mit O_2 verbindet, findet Vf. zu 1,9985 : 1 bei Anwendung von CO aus Calciumoxalat, und 1,9994 : 1 mit CO aus Ameisensäure, so daß die mol. Konz. des CO ein wenig größer als die des O_2 ist. Wird diese Korrektur bei Lord Rayleighs neuerdings veröffentlichtem Wert für die D. des CO angebracht, so ergibt sich dessen Mol. Gew. zu 27,99 und das Atomgew. von C zu 11,99. *A.*

G. Bredig und F. Haber. Prinzipien der Gasscheidung durch Zentrifugalkraft [3]. — Vff. diskutieren ausführlich die praktische Verwendbarkeit des Mazzaschen Gasscheiders für die Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft. Es wird die Berechnung für die Scheidungsarbeit und Scheidungsgeschwindigkeit mitgeteilt. Ein einstufiger

---

[1]) Ann. Phys. [4] 15, 74—106. — [2]) Chem. News 89, 223. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 452—464.

Scheider ist nicht wirksam, da die erforderlichen Geschwindigkeiten mit den zu Gebote stehenden Materialien wegen nicht genügender Festigkeit nicht realisiert werden können. Bei einer mehrstufigen Anordnung müßten die Kammern zu groß sein, um erfolgreiche Aussichten zu gewähren, auch würden dann die unvermeidlichen Energieverluste den an sich kleinen Betrag der zur Scheidung notwendigen Energie sehr erhöhen, so daß auch hier das Verfahren unrationell würde. Diese Schlüsse beziehen sich aber nur auf Gase, deren Dichteunterschied wie im Falle Stickstoff-Sauerstoff sehr klein ist. Bei großen Unterschieden dürfte die mechanische Trennung von Gasen mittels Zentrifugalkraft durchführbar sein, wie Bredig an Gemischen von Wasserstoff und Jodwasserstoff gezeigt hat. *W. H.*

Rudolf Schmidt. Über die Diffusion von Argon und Helium [1]). — Vf. hat die Diffusionskoëffizienten der einatomigen Gase Ar und He bestimmt. Der für die Mitte der Diffusionsröhre gefundene Wert 0,25405 stimmt gut mit dem aus der kinetischen Gastheorie berechneten 0,2537 überein. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung usw. sind von rein physikalischem Interesse. *W. H.*

Hermann Markowski. Die innere Reibung von Sauerstoff, Wasserstoff, chemischem und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur [2]). — Der Reibungskoëffizient η für *elektrolytischen Sauerstoff* wurde bei 16,75° zu 2023×10^{-7}, bei 99,74° zu 2485×10^{-7}, bei 185,8° zu 2885×10^{-7} gefunden. Für *elektrolytischen Wasserstoff* ergibt sich für $\eta \times 10^7$ bei 14,5°: 877; bei 100,5°: 1046; bei 184,2°: 1212. Der Temperaturkoëffizient nimmt für Sauerstoff mit steigender Temperatur ab, bei Wasserstoff zu. Für 0° ergibt sich der Reibungskoëffizient von Sauerstoff $\eta \times 10^7 = 1926$, für Wasserstoff = 841, für Stickstoff = 1674 bzw. = 1675. Im letzteren Falle nimmt der Temperaturkoëffizient mit steigender Temperatur wieder ab. Die Zahlen stimmen gut mit den alten Werten von Graham überein. Nach der kinetischen Gastheorie berechnen sich die mittleren Weglängen für O_2 zu 0,000010243 cm, für H_2 zu 0,000017842 cm, für chemischen N_2 zu 0,000009541 cm. *W. H.*

James Dewar. Die Absorption und Wärmeentwickelung von in Holzkohle bei niedrigen Temperaturen okkludierten Gasen [3]). — Das Gefäß mit der Holzkohle befindet sich in einem mit flüssiger Luft gefüllten Kalorimeter, das seinerseits mit einer Gasbürette verbunden ist. Das Gefäß, in dem sich die Holzkohle befindet, ist evakuiert und steht in Verbindung mit einem mit dem zu untersuchenden Gase gefüllten Gasometer. Die bei der Absorption entwickelte Wärme wird aus der Menge der verdampften Luft, die in der Gasbürette abgelesen wird, berechnet. Die Gasvolumina sind auf 0° und 760 mm reduziert. Die erhaltenen Resultate sind umstehend zusammengestellt. Bei tiefer Temperatur wird also beträchtlich mehr absorbiert als bei 0°. Die entwickelte Wärmemenge übertrifft in allen Fällen außer beim He die Verflüssigungswärme. Mit Hilfe der Holzkohle läßt sich eine An-

[1]) Ann. Phys. [4] **14**, 801—821. — [2]) Daselbst, S. 742—755. — [3]) Sill. Amer. J. [4] **18**, 295—300; Compt. rend. **139**, 261—264; Ann. chim. phys. [8] **3**, 5—12; Lond. R. Soc. Proc. **74**, 122—127.

reicherung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft bewirken. Zu diesem Zwecke wurden 50 g Holzkohle bei — 185° mit trockener Luft behandelt. In etwa 10 Minuten war die Kohle gesättigt. Läßt man das Gas bei Zimmertemperatur wieder entweichen, so enthält es 56 Proz. O_2. Da der Dampfdruck der Gase bei der Temperatur der flüssigen Luft und bei Gegenwart von Holzkohle außerordentlich klein ist, ist damit ein bequemes Mittel zur Herstellung hoher Vakua gegeben.

Gas	bei 0° absorbierte Vol. in ccm	bei — 185° absorbierte Vol. in ccm	Wärmemenge in g-cal.
H_2	4	135	9,3
N_2	15	155	25,5
O_2	18	230	34,0
Ar	12	175	25,0
He	2	15	2,0
Knallgas . .	12	150	17,0
$CO + O_2$ . .	30	195	34,5
CO	21	190	27,5

W. H.

James Dewar. Die Abscheidung der flüchtigsten Gase aus der Luft ohne Verflüssigung[1]. — Anstatt die flüchtigsten Gase der Luft durch Verflüssigung von ihr zu trennen, kann man sich auch der Absorption durch Holzkohle bedienen. Verbindet man eine Spektralröhre mit einem in flüssige Luft getauchten Gefäße, das Holzkohle enthält, so werden alle Bestandteile außer He und Ne, sowie etwas H_2 so stark absorbiert, daß die letzteren Gase direkt spektralanalytisch nachweisbar sind. Zum Nachweis von He ist es notwendig, mehrere Holzkohlegefäße anzuwenden. Sowohl von He wie von Ne läßt sich so noch $^1/_{50000}$ des Gesamtvolumens auffinden. Nach derselben Methode ließ sich He und H_2 in den Gasen der „Bath Springs" neben etwas Ne, ferner in den aus Fergusonit entwickelten Gasen H_2 und He nachweisen. *W. H.*

James Dewar. Neue, bei niederer Temperatur auftretende Phänomene und ihre wissenschaftlichen Anwendungen[2]. — Vf. beschreibt Experimente, welche das große Gasabsorptionsvermögen der Holzkohle bei niederen Temperaturen zeigen. Wird in ein Radiometer Luft von Atmosphärendruck gebracht und Konnex mit einem Holzkohle enthaltenden Rohre hergestellt, so bleibt das Radiometer in Ruhe, wenn es dem Lichte einer elektrischen Lampe ausgesetzt wird; es beginnt sich dagegen schnell zu bewegen, wenn die Holzkohle in flüssige Luft getaucht wird. Alle Gase werden bei — 185° stärker absorbiert als bei 0°, Helium am wenigsten, dann folgen Ne, H_2, N_2, A, CO_2, O_2. Es gelingt auf diese Weise, Gase zu trennen und Ne, He beispielsweise im Cambridger, Londoner Wasser spektroskopisch nachzuweisen. *L.*

S. Craig. Gasabsorption durch Holzkohle und Koks[3]. — Luft wurde in Holzkohle absorbiert. Das durch Erhitzen wieder ausgetriebene Gas war nicht, wie zu erwarten, sauerstoffreich, trotzdem das ursprünglich absorbierte Gas praktisch reiner Stickstoff war. Der Sauerstoff

[1] Sill. Amer. J. [4] 18, 290—294; Ann. chim. phys. [8] 3, 12—20; Lond. R. Soc. Proc. 74, 127—131. — [2] Chem. News 90, 141. — [3] Daselbst, S. 109.

war demnach gebunden, und zwar an den in der Holzkohle stets vorhandenen Wasserstoff, da CO_2 nicht in merklichen Mengen nachzuweisen war. In der Tat zeigte sich bei allen Versuchen ein Anflug von W.-Dampf. Die Anwesenheit von H_2 in der Kohle zeigte sich auch darin, daß letztere in verdünnter Schwefelsäure gegen Kupfer positiv war. Der Verbrauch des Sauerstoffs bei Ggw. von Kohle muß auch für den Versuch von Dewar (vgl. vorstehende Referate) in Betracht gezogen werden. *W. H.*

H. Erdmann. Bemerkungen über Fraktionierung verflüssigter Gasgemische und Temperaturmessungen bei der Siedepunktsbestimmung verflüssigter Gase [1]). — Die Versuche betreffen speziell die Scheidung der Bestandteile der *flüssigen Luft* durch fraktionierte Dest. Pentanthermometer sind zwar sehr bequem, aber ein Thermoelement aus Eisen und Konstantandraht mit Spiegelablesung und verstellbarer Schaltung eignet sich besser, weil man ihm beliebig große Empfindlichkeit geben und Temperaturen von -200^0 bis -180^0, Temperaturänderungen von $^1/_{10}{}^0$ noch erkennen kann. Vf. beschreibt die Ausführung und einen sehr einfachen App. zur Vorfraktionierung, der bei R. Gradenwitz, Berlin S., Dresdenerstr. 38 zu haben ist. *Bsch.*

R. S. Hutton und J. E. Petavel. Darstellung und Verdichtung reiner Gase zu experimentellen Zwecken [2]). — Vff. geben einen Überblick über die wichtigsten technischen Darstellungen von H, N, CO und Äthylen. Das billigste Verfahren zur Gewinnung von reinem *Wasserstoff* in größeren Mengen ist die Elektrolyse von arsenfreier Schwefelsäure. Als Kathode dient eine Bleispirale, die mit einer Glasglocke mit oberem Tubus bedeckt ist. Für *Stickstoff* empfiehlt sich am meisten Oxydation von NH_3 durch den Sauerstoff der Luft. Nur muß der Zufluß der Luft und des NH_3 zu dem Erhitzungsrohr gut geregelt werden, da bei Überschuß von Luft leicht Stickoxyde entstehen. Reines *Kohlenoxyd* erhält man aus Schwefelsäure und Ameisensäure im elektrisch geheizten Ofen bei etwa 150^0. Im gleichen App. läßt sich bei 160^0 aus Schwefelsäure und Alkohol Äthylen erhalten. Zum Schluß werden geeignete technische Apparate zum Komprimieren der Gase beschrieben. *W. H.*

M. T. Estreicher. Über die Schmelzpunkte von Sauerstoff und Stickstoff [3]). — Der Schmelzdruck von reinem *Sauerstoff* wurde zu 0,9 mm bestimmt, die Schmelztemperatur mittels eines He-Thermometers zu 46^0 absolut. Chemisch aus $NaNO_2$ und NH_4Cl dargestellter *Stickstoff* zeigte nach Vfs. Versuchen einen Schmelzdruck von 93,5 mm, aus der Luft gewonnener einen solchen von 90,2 mm. Diese Erniedrigung ist auf den Argongehalt des „atmosphärischen“ N zurückzuführen. Da dieser Gehalt bekannt ist und dem Druckunterschied ein Temperaturunterschied von $0,23^0$ entspricht, so kann man hieraus, wenn man außerdem das Mol.-Gew. des flüssigen Ar zu 39,92 annimmt, die mol. Gefrierpunktserniedrigung für N berechnen. Aus dem hierfür gefundenen Werte 5,39 ergibt sich ferner nach van 't Hoffs Formel die Schmelzwärme zu 14,49 cal. = 60,44 Joule. *Si.*

---

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, S. 674—676. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 87—93. — [3]) Krak. Akad. Wissensch. 1903, S. 831—844.

T. Estreicher. Über die Verdampfungswärme von Sauerstoff und von Schwefeldioxyd [1]). — Der Unterschied der Verdampfungswärmen des *Schwefeldioxyds*, wie sie einerseits von Mathias und von Chappuis (91,8 cal.), andererseits von Favre (88,2°) angegeben worden sind, veranlaßten den Vf., die Konstante neu zu bestimmen, sowie eine andere, von den genannten Forschern noch nicht benutzte Methode anzuwenden. Letztere bestand darin, daß man eine in das verflüssigte Gas eingetauchte Platinspirale durch elektrischen Strom erwärmt und aus Widerstand und Spannung die in der Spirale entwickelte Wärmemenge bestimmt. Die Wärmemenge wird zur Verdampfung eines Teiles des verflüssigten Gases verbraucht, und die verdampfte Menge kann leicht aus dem Vol. des erhaltenen Gases berechnet werden. Vf. findet als mittlere spez. *Verdampfungswärme des* SO_2 *95,9 cal.*, im Einklang mit dem Resultate von Mathias (91,8 cal. bei 0°, extrapoliert auf die Siedetemperatur [— 10,1°] des Schwefeldioxydes: 96,2 cal.). Analog verflüssigte Vf. *Sauerstoff* in flüssiger Luft und bestimmte die spez. *Verdampfungswärme* zu *57,8 cal.* *L.*

F. Caubel. Die Verflüssigung von Gasgemischen. Gruppe: Kohlendioxyd-Stickoxydul [2]). — Vf. studiert die Verflüssigung verschiedener Gemische der im Titel genannten beiden Gase in ihrer Abhängigkeit von Änderungen des Volumens, des Druckes und der Temperatur. Die erhaltenen Resultate, die in ausführlichen Tabellen mitgeteilt werden, werden gemeinsam mit älteren Daten diskutiert und graphisch wiedergegeben. Die Isothermen der untersuchten Gemische für die Dichte der gesättigten Dämpfe und der gesättigten Fll. stellen Parabeln dar. Während die DD. der Gemische sehr genau denselben Wert besitzen wie die zusammensetzenden Fll., sind die DD. der gesättigten Fll. merklich kleiner als die DD. der Bestandteile. Das Gemisch muß sich also unter Volumvermehrung verflüssigen. *W. H.*

Edwin H. Hall. van der Waals' Größe *a* im Alkohol und Äther [3]). — Wenn die Größe *a* der van der Waalsschen Gleichung nur von der Temperatur abhinge, müßten die aus der inneren Arbeit bei der Verdampfung und die mit Hilfe der für den flüssigen Zustand gültigen Daten berechneten Werte identisch sein. Vf. berechnet diese Größen für Alkohol und Äther mittels der Amagatschen Zahlen für den Ausdehnungs- und Kompressibilitätskoëffizienten für diese Fll., sowie aus den Verdampfungsphänomenen und findet beträchliche Unterschiede zwischen beiden Resultaten. Daraus ist zu schließen, daß entweder *a* keine Konstante ist, sondern mit Druck und Temperatur sich ändert, oder die molekulare Energie eine Funktion nicht nur der Temperatur, sondern auch des Volumens ist. *W. H.*

J. D. van der Waals jun. Über die Veränderlichkeit der Größe *b* der van der Waalsschen Zustandsgleichung mit der Dichte [4]). — Vf. führt aus, daß die von van der Waals für die Größe des Korrektionsgliedes *b* seiner Zustandsgleichung aufgestellte Formel nach Anbringung

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 597—608; Krak. Akad. Wissensch. 1904, S. 183—196. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 101—116. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 899—903. — [4]) Physik. Zeitschr. **5**, 20.

einer Korrektion zu demselben Ausdruck führt wie die von Boltzmann auf anderem Wege abgeleitete. *E. S.*

J. D. van der Waals. Die Veränderung der Größe *b* der Zustandsgleichung als scheinbare Verkleinerung des Moleküls [1]). — Die in dem Verlauf der Isothermen eines Stoffes bestehende Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie verschwindet zum größten Teile, wenn man die Größe *b* der van der Waalsschen Zustandsgleichung als mit dem Vol. veränderlich betrachtet. Das Abnehmen von *b* mit abnehmendem Vol. kann man in zweierlei Weise auffassen: 1. als wirkliche Volumverminderung, hervorgerufen durch Kompression, infolge der Zusammenstöße mit den benachbarten Molekülen, 2. als scheinbare Verkleinerung durch Zusammenfallen der Abstandssphären. Während Vf. in einer früheren Mitteilung [2]) von der ersteren Auffassung ausgegangen ist, behandelt er jetzt das Gesetz der Veränderlichkeit von *b* von letzterem Gesichtspunkte aus. *E. S.*

J. J. van Laar. Über die spezifische Wärme im flüssigen Zustande bei niedrigen Temperaturen [3]). — Vf. leitet unter der Annahme, daß die Größe b_0 der van der Waalsschen Gleichung, d. h. das von einem zweiatomigen Mol. bei radialer Bewegung der Atome dann eingenommene Volumen, wenn die beiden Atome einander möglichst nahe gekommen sind, eine Funktion der Temperatur ist, den Satz ab, daß die spezifische Wärme im flüssigen Zustande beim Smp. stets größer ist als im festen. Die Erfahrung bestätigt dies Resultat. Die Zustandsgleichung für den festen Zustand muß eine ganz andere Form besitzen als für die flüssige Phase. *W. H.*

Hans Happel. Bemerkungen zum Gesetz der korrespondierenden Zustände und zur Zustandsgleichung [4]). — Während für korrespondierende Zustände die Isothermen vieler Stoffe, wie Ä., Bzl., Fluorbenzol, CCl_4 und $SnCl_4$, zusammenfallen, ist dies, wie Vf. nachweist, für einatomige Stoffe, wie Hg, Ar, Kr, Xe, nicht der Fall. Wohl aber korrespondieren die einatomigen Stoffe untereinander. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die kritischen Größen des Hg zu 1370° und 456 Atm. berechnen. Es folgt die Diskussion über eine Abänderung der Zustandsgleichung. Die gewöhnliche Form ist weder für Stoffe der Äthergruppe noch für monatome Stoffe ausreichend. Bemerkenswert ist, daß für einige Stoffe, wie Hg, Sn, Bi, Pb, Br, S, die potentielle Energie für den flüssigen Zustand sich durch eine analoge Formel wie für den festen darstellen läßt. Anscheinend hat das Dulong-Petitsche Gesetz angenähert bei den genannten Elementen auch für den flüssigen Zustand Gültigkeit. *W. H.*

P. J. Beveridge. Die flüssige Phase [5]). — Vf. sucht nachzuweisen, daß die Gasgesetze nicht nur in verdünnten Lsgg. ihre Gültigkeit bewahren, sondern auf den fl. Zustand überhaupt anwendbar sind. Er führt zunächst aus, daß die Annahme einer erheblichen Assoziation der Fll. unvereinbar ist mit dem Troutonschen Gesetz von der gleichen molekularen Verdampfungswärme der Fll. Die Dampfdichte der Essig-

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 305—312. — [2]) Der flüssige Zustand und die Zustandsgleichung, Versl. Kon. Akad. van Wetenschappen, Amsterdam, Juli 1903. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 316—325. — [4]) Ann. Phys. [4] **13**, 340—361. — [5]) Chem. News **89**, 169, 181—182.

säure ergibt eine teilweise Polymerisation bei der Siedetemperatur, und ebenfalls stimmt die Verdampfungswärme mit dem experimentell gefundenen, nicht dem theoretischen Molekulargew. überein. — Ein weiteres Argument gegen die Annahme einer Assoziation ergibt sich aus dem Gesetz der Dampfspannungserniedrigung. Ist p der Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p' der der Lösung, N die Anzahl der Molekeln des Lösungsmittels, n die Anzahl der gelösten Molekeln, so ist:

$$\frac{p}{p-p'} = \frac{N+n}{n}.$$

Wenn man aus gegebenem p, p' und N die Anzahl Molekeln des gelösten Stoffes und infolgedessen sein Molekulargew. berechnen kann, so ist es nicht einzusehen, warum man bei bekanntem p, p' und n das Molekulargew. des Gases und nicht das der Fl. erhalten sollte. Gerade der Umstand, daß das aus den Dampfdruckbestimmungen ermittelte Molekulargew. mit dem aus der Dampfdichte bestimmten übereinstimmt (Essigsäure), ist ein schlagender Beweis dafür, daß Gasmolekeln und Flüssigkeitsmolekeln identisch sind. Die große Analogie zwischen der fl. und der gasförmigen Phase ergibt sich ferner aus der Gleichheit des osmotischen Druckes einer gelösten Substanz mit ihrem Druck im Gaszustande, aus dem Phänomen der Dampfdruckerniedrigung, welches sehr verständlich wird, wenn wir die Avogadrosche Hypothese auf die Fl. ausdehnen und ein gleiches Vol. für alle Flüssigkeitsmolekeln annehmen, sowie endlich aus dem vom Vf. gefundenen Gesetz, daß die molekulare Schmelzwärme einer Fl., deren Molekeln einatomig sind, gleich ist der freien kinetischen Energie einer Gasmolekel bei der Schmelztemperatur, nämlich gleich $3t$. *E. S.*

J. Traube. Theorie des kritischen Zustandes. Verschiedenheit der gasförmigen und flüssigen Materie [1]. — Gegen die Untersuchung des Vfs. und Teichners [2]) ist eingewandt worden, daß die Dichteunterschiede oberhalb der kritischen Temperatur durch Verunreinigungen bedingt sein könnten. Demgegenüber zählt Vf. nochmals die Gründe auf, die für seine Anschauung sprechen und sicherlich nichts mit Verunreinigungen der Gase zu tun haben, insbesondere den Einfluß von Wärmeströmungen bei nicht vollkommen konstanter Temperatur. Es werden ferner die Resultate der Dampfdichteuntersuchungen von Ramsay und Steele unter der Annahme diskutiert, daß Gasonen und Fluidonen verschiedene Größen haben, indem bei Druckvermehrung nicht nur das Kovol. oder Außenvol., sondern auch das Eigenvol. der Moleküle verkleinert wird. *W. H.*

Gustav Teichner. Untersuchungen über kritische Dichte [3]. — Nach Andrew besitzen Fl. und Dampf im kritischen Punkte gleiche Dichte. Vf. prüft diese Voraussetzung, indem er Glaskügelchen verschiedener Dichte in das Gefäß mit der zu untersuchenden Fl. (Tetrachlorkohlenstoff) bringt und erwärmt. Noch bei der kritischen Temperatur und selbst einige Grade höher bleiben in dem Gefäße Dichteunterschiede bestehen, wie aus der Lage der Kügelchen im Rohre folgt, was in einer Reihe von Abbildungen demonstriert wird. Die Ungleichheiten ver-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 399—409. — [2]) JB. f. 1903, S. 23 f. — [3]) Ann. Phys. [4] **13**, 595—610; Auszug aus der Inaug.-Dissert. Wien.

schwinden beim Rühren. Die Unterschiede können, wie im einzelnen ausgeführt wird, nicht durch Temperatur- und Druckdifferenzen bedingt sein. Da Verunreinigungen dagegen von sehr großem Einfluß sind, wird die unter allen Kautelen ausgeführte Füllung des Rohres ausführlich beschrieben. Zur Erklärung der Dichteunterschiede, die gegen die Andrewssche Theorie sprechen, kann man die Theorie von J. Traube heranziehen, nach welcher bei der kritischen Temperatur die voneinander verschiedenen Teilchen von Dampf und Fl., Gasonen und Fluidonen, miteinander in jedem Verhältnis mischbar werden. Zum Schluß wird noch eine eigene Theorie des Vfs. kurz erwähnt, die von der verschiedenartigen Bewegung der Teilchen in Fll. und Gasen nach der kinetischen Gastheorie und ihrer gegenseitigen Beeinflussung ausgeht. *W. H.*

Gustav Teichner. Untersuchungen über die kritische Verdampfungswärme [1]). — Mathias hat gefunden, daß die Verdampfungswärme von SO_2 mit steigender Temperatur abnimmt und bei der kritischen Temperatur verschwindet. Man nahm daher im kritischen Punkte vollständige Dichtegleichheit für Fl. und Dampf an. Dieser Schluß ist unberechtigt, da Mathias zur Berechnung seiner Zahlen die Werte der Dichten selbst einführen mußte. Vf. bestimmt für Ä. eine thermische Größe, die von der Dichte unabhängig ist: die „spezifische Gesamtwärme", d. h. die auf 1 g Substanz bezogene Wärmemenge, welche durch Einwerfen des Gefäßes in das Kalorimeter abgegeben wird. Diese „Gesamtwärme" setzt sich aus den spezifischen Wärmen von Fl. und Dampf, sowie aus der Verdampfungswärme zusammen. Die Kurve für die Abhängigkeit dieser Gesamtwärme von der Temperatur weist im kritischen Punkte ein deutliches Maximum auf. Da spezifische Wärme des Dampfes und der Fl. sich bei der kritischen Temperatur nicht plötzlich ändern werden, dürfte das Auftreten des Maximums auf die Änderung der Verdampfungswärme zurückzuführen sein. Jedoch erlauben die Fehlergrenzen der Versuche nicht mit Sicherheit den Schluß, ob wirklich ein Knickpunkt oder nur ein stetiger Übergang vorhanden ist. *W. H.*

J. Traube und G. Teichner. Bemerkung über die kritische Temperatur des Wassers und des Quecksilbers [2]). — Vff. haben die bisher nur indirekt bestimmte kritische Temperatur des Wassers direkt in einem Quarzrohr gemessen und den Wert 374° erhalten. Die kritische Temperatur des Quecksilbers konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, liegt aber jedenfalls höher als 1000°. *W. H.*

G. Bakker. Zur Theorie der Kapillarität [3]). — Mathematische Entwickelungen, die sich im einzelnen nicht wiedergeben lassen. *W. H.*

G. Bakker. Die Dicke der Kapillarschicht zwischen den homogenen Phasen der Flüssigkeit und des Dampfes und die kritischen Erscheinungen [4]). — Vf. sucht die neueren Ergebnisse der Studien verschiedener Autoren über die kritischen Erscheinungen (Traube, Teichner, de Heen, Galitzine usw.) mit der klassischen Theorie von Andrews zu vereinen, indem er zwischen der Temperatur von

---

[1]) Ann. Phys. [4] 13, 611—619; Auszug aus der Inaug.-Diss. Wien. — [2]) Ann. Phys. [4] 13, 620—621. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 1—39. — [4]) Daselbst 49, 609—617.

Cagniard-Latour, bei der der Menikus verschwindet, Dichteunterschiede zwischen Fl. und Dampf aber noch bestehen, und der eigentlich kritischen Temperatur, bei welcher mit Andrews die Phasen homogen werden, unterscheidet. Fl. und Dampf sind durch eine Kapillarschicht getrennt, deren Dicke aus theoretischen Betrachtungen berechnet wird. Sie wird unmittelbar unter der kritischen Temperatur außerordentlich groß. Ist die Schicht zu dick geworden, um eine praktisch diskontinuierliche Lichtbrechung beobachten zu lassen, so haben wir Verschwinden des Meniskus, d. h. die Temperatur von Cagniard-Latour. *W. H.*

F. G. Donnan. Versuch einer Erklärung der Opalescenzerscheinungen in der Nähe kritischer Zustände [1]). — Opalescenz tritt in der Nähe der kritischen Temperatur von Gemischen nicht mischbarer Fll. auf, d. h. in der Nähe der Temperatur, bei der zwei Fll. vollkommen mischbar werden, ebenso auch beim kritischen Punkte für den Übergang flüssig-gasförmig. Vf. sucht diese Erscheinungen mit den Eigenschaften der Oberflächenspannungen beider Phasen unter, bei und über der kritischen Temperatur in Zusammenhang zu bringen. Die Analogie führt dazu, auch die Opalescenz bei dem Übergang flüssig-gasförmig durch das Vorhandensein zweier verschiedener Mol.-Arten zu erklären. Auch diese Erscheinungen sprechen also gegen die Andrewssche Theorie des kritischen Zustandes, dagegen zugunsten der „Gasonen"- und „Fluidonen"-Hypothese J. Traubes. *W. H.*

P. Eversheim. Verhalten von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstanten einiger Substanzen vor und in dem kritischen Zustande [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *W. H.*

M. Centnerszwer. Über eine Anwendung der Methode von Cailletet und Mathias zur Bestimmung des kritischen Volumens [4]). — Eine bequeme Methode zur Bestimmung der kritischen D. ist zurzeit noch nicht bekannt. Vf. geht von folgenden Überlegungen aus: Ist das Verhältnis der Masse der Fl. zum Vol. der Nattererschen Röhre kleiner als die kritische D., so verschwindet der letzte Tropfen der Fl. bei einer bestimmten Temperatur, dem „Taupunkt". Dann ist die „mittlere Dichte" gleich der Dichte des gesättigten Dampfes. Ist das Verhältnis größer, so verschwindet bei dem „Siedepunkte" die letzte Dampfblase. Bei dieser Temperatür ist die „mittlere Dichte" gleich der Dichte der Fl. unter dem Drucke ihres Dampfes. Durch Bestimmung mehrerer Tau- und Siedepunkte bei verschiedenen Füllungen lassen sich Kurven erhalten, aus denen die kritische Dichte direkt abgelesen werden kann, indem man Verhältnis von Masse der Fl. zum Vol. der Röhre als Abscisse, die dazu gehörige kritische Temperatur als Ordinate aufträgt. Die Versuche wurden mit Methylchlorid, Ä. und Methylalkohol angestellt. Aus den mitgeteilten Kurven ergeben sich folgende kritische Temperaturen ϑ_0 und kritischen Dichten δ_0:

	ϑ_0	δ_0
Methylchlorid . . .	$= 143{,}0^0$	$= 0{,}370$
Äthyläther	$194{,}4^0$	$0{,}258$
Methylalkohol . . .	$240{,}2^0$	$0{,}275$

---

[1]) Chem. News 90, 139. — [2]) Ann. Phys. [4] 13, 492—511. — [3]) JB. f. 1903, S. 25. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 199—207.

Die Zahlen stimmen mit den Werten von Kuenen und Young gut überein. *W. H.*

G. Bakker. Bemerkung A. J. Batschinskis: I. Über das Gesetz der geraden Mittellinie. II. Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Größen. Erwiderung hierzu [1]). — Polemik gegen die im Titel genannten Abhandlungen Batschinskis [2]). *W. H.*

A. Batschinski. Antwort an Herrn G. Bakker [3]). — Entgegnung auf die vorstehende Polemik. *W. H.*

C. L. Speyers. Molekulargewichte von Flüssigkeiten nebst einigen Worten über Assoziation [4]). — Flüssigkeiten, z. B. H_2O, verhalten sich oft so, als wenn mehrere Mol. zusammengetreten wären, Assoziation stattgefunden hätte. Da aber auch das assoziierte Mol. $(H_2O)_a$ sich bei chemischen Rkk. wie ein einfaches Mol. verhält, kann man die assoziierte Formel nicht in chemische Gleichungen einführen. Es ist daher vorzuziehen, die Tatsache der Assoziation in der Weise auszudrücken, daß man definiert, die *Aktivität* der Fl. habe sich in bestimmter Weise verändert, bei Assoziation vermindert, bei Dissoziation gesteigert. Der Grad der Änderung wird durch den *Aktivitätsfaktor* a angegeben. Er gibt die Anzahl normaler Mole der Verb. an, die genommen werden müssen, um die normale Aktivität der Fl. zu bewirken. Im Falle $a < 1$ haben wir Dissoziation, für $a > 1$ Assoziation. Vf. leitet theoretisch die Aktivitätsfaktoren für den Fall zweier nicht mischbarer Fll. ab. Die Gleichungen werden auf die Beobachtungen von Konowalow über Gemische von Anilin mit Amylen, sowie von Nitrobenzol mit Jodmethyl, Amylen, Ä. und Pentan angewandt. *W. H.*

Wilhelm Vaubel. Über die Molekulargröße der Verbindungen in flüssigem Zustande [5]). — Die Mitteilung enthält eine Zusammenstellung der nach den bekannten Verfahren ermittelten *Assoziationsfaktoren* für Fll., die zum Teil untereinander recht gute Übereinstimmungen aufweisen. *W. H.*

Wilhelm Vaubel. Über die Beziehungen zwischen den Größen der Molekularkomplexe und der Ausdehnungskoëffizienten in den verschiedenen Aggregatzuständen [6]). — Wenn die Molekularbewegungen und die durch sie verursachten Ausdehnungskoëffizienten in direktem Verhältnis zur Molekulargröße stehen, so müßte man aus dem Verhältnis der Ausdehnungskoëffizienten im flüssigen und gasförmigen Zustande ableiten können, wieviel Gasmolekeln in den Flüssigkeitsmolekeln miteinander vereinigt sind. Vf. hat gefunden, daß die mit Hilfe der Ausdehnungskoëffizienten berechneten Werte mit den auf andere Weise für die Molekulargröße erhaltenen Zahlen in einzelnen Fällen übereinstimmen, meist jedoch zu hoch sind. Bei den homologen Reihen organischer Verbb. findet mit steigendem Molekulargew. eine Zunahme der aus den Ausdehnungskoëffizienten berechneten Werte statt. Vf. kommt zu dem Resultat, daß nur bei wenigen Verbb. die Molekulargröße sich direkt aus den Ausdehnungskoëffizienten berechnen läßt und daß es

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 231—232. — [2]) Daselbst 41, 6. — [3]) Daselbst 47, 743—744; vgl. auch JB. f. 1903, S. 26. — [4]) Sill. Amer. J. [4] 17, 427—436. — [5]) J. pr. Chem. [2] 69, 138—144. — [6]) Daselbst [2] 70, 503—508.

noch einiger Korrektionsglieder bedarf, welche den Einfluß der Konfiguration sowie der Kohäsion berücksichtigen. *E. S.*

G. G. Longinescu. Polymerisation der Molekeln im festen und flüssigen Zustande[1]. — Vf. hat früher[2] gezeigt, daß sich die Anzahl n der Atome in einer Molekel, d. h. der Assoziationsfaktor nach der Formel $n = \left(\frac{T}{C} D\right)^2$ berechnen läßt, worin T der absolute Kp. bzw. Smp., D die Dichte und C eine Konstante bedeuten, die für Fll. $= 100$, für feste Stoffe $= 50$ ist. Diese Formel gilt aber nur für Elemente mit niedrigem Atomgew. Bei Substanzen mit höherem Atomgew. ist C eine Funktion des letzteren. Vf. berechnet unter speziellen Annahmen die Werte für C bei höheren Atomgeww. für den fl. und festen Zustand und folgert daraus auf den Polymerisationsgrad einiger Verbb. So sind die Assoziationsfaktoren für C, Si, Li und Ca über 200, für die Alkalimetalle Na und K über 50, während Au, Ag, Cu weniger große Molekeln besitzen. Nicht polymerisiert sind u. a. organische Bromide und Jodide, sowie organometallische Verbb., ferner einige anorganische Halogenide, wie $SbCl_3$, $SbBr_3$, $AsCl_3$, $PbCl_4$ usf., im fl. Zustande. *W. H.*

W. Louguinine. Thermische Studien über den Salicylaldehyd[3]. — Vf. ist bei seinen Untersuchungen über latente Verdampfungswärmen und über Polymerisation flüssiger organischer Substanzen zu der Anschauung gelangt, daß die OH-Gruppe zwar stets von Einfluß auf die Polymerisation ist, aber daß andere Faktoren, z. B. die Molekülgröße und die Bindung des OH, diesen Einfluß modifizieren. Im Anschluß an diese Fragen bestimmt Vf. am Salicylaldehyd die folgenden Größen: 1. Für die spez. Wärme wird als Mittel der Wert 0,4540 erhalten. 2. Zwischen Drucken von 780 mm und 720 mm werden Sdpp. bestimmt. 3. Für die latente Verdampfungswärme wird der Wert 74,89 cal. gefunden. Die Konstante der Troutonschen Regel wird hieraus zu 19,45 berechnet. Da die D. des Aldehyddampfes nur wenig von der normalen abweicht und die Konstante der Troutonschen Regel für Benzaldehyd 20,30 beträgt, so ist zu schließen, daß der flüssige Salicylaldehyd nicht polymerisiert ist. Auf Grund dieser Feststellung meint Vf. seine Anschauungen in bezug auf den Einfluß der OH-Gruppe auf die Polymerisation nicht mehr aufrecht erhalten zu können. *Ba.*

J. J. van Laar. Über die Dampftension von flüssigen Gemischen, z. B. von Brom und Jod, bei Annahme einer teilweisen (im Grenzfalle nicht- oder total-) dissoziierten Verbindung[4]. — Mathematische Diskussion der Tensionskurven binärer Systeme, die eine Entscheidung gestattet, aus der Form der Kurven abzulesen, ob in einem vorliegenden Falle eine Verb. gebildet ist, bzw. ob und wie sie dissoziert ist. *W. H.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke im System Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. I[5]. — Die Tensionen werden durch Beobachtung der Sdpp. bei verschiedenen Drucken bestimmt. Die binären Systeme Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff und Alkohol-Benzol weisen Maxima in den Dampfspannungskurven auf, das System Benzol-

---

[1]) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 279—280. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 27. — [3]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 1—6. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 129—145. — [5]) Daselbst, S. 445—470.

Tetrachlorkohlenstoff weder Maximum noch Minimum. Das System bleibt bei allen Temperaturen homogen im Gegensatz zu dem früher studierten Wasser-Aceton-Phenol. Die Dampfdruckkurven der binären Systeme werden in einem Diagramm vereinigt und die Bedeutung der den ternären Systemen entsprechenden Fläche diskutiert. *W. H.*

F. A. H. Schreinemakers. Dampfdrucke im System Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylalkohol. II [1]). — Es werden die Verdampfungskurven für die im Titel genannten ternären Systeme bei verschiedenen, aber bestimmten Drucken und Temperaturen mitgeteilt und diskutiert. *W. H.*

Arthur Marshall. Der Dampfdruck von Flüssigkeitsgemischen von begrenzter gegenseitiger Löslichkeit [2]). — Vf. hat die Dampfdruckkurven bestimmt für Mischungen von Wasser mit Äther, Methylacetat und besonders Äthylmethylketon. Fügt man eine dieser ziemlich flüchtigen Substanzen allmählich zu Wasser, so steigt der Dampfdruck schnell, bis das Wasser gesättigt ist. Alsdann entsteht eine zweite flüssige Phase, und die Kurve geht in eine horizontale Gerade über — in Übereinstimmung mit dem Phasengesetz. Wenn so viel Fl. zugesetzt worden ist, daß das Wasser vollständig gelöst ist, so steigt die Kurve wieder, erreicht ein Maximum und fällt dann bis zum Dampfdruck der reinen Substanz. In diesem Teile weicht die experimentell bestimmte Kurve von der vorhergesagten Form beträchtlich ab. Destilliert man also ein derartiges Gemisch, so wird das Destillat eine dem maximalen Punkte der Kurve entsprechende Zus. zeigen. *E. S.*

J. P. Kuenen. Zur Theorie der Destillation von Gemischen [3]). — Wird ein Gemisch beliebig vieler Stoffe in einer Kochflasche mit aufgesetztem Kühler derart zum Sieden erhitzt, daß keine Fl. abdestilliert, so ist das Kriterium des stationären Zustandes erstens, daß in jedem Durchschnitte der aufsteigende Dampfstrom und der herabfließende Flüssigkeitsstrom gleich stark ist, und zweitens, da sich die Gleichheit dieses Stromes nicht nur auf die Gesamtmenge, sondern auch auf alle Komponenten derselben beziehen muß, daß die in jedem Durchschnitte nebeneinander bestehenden Dämpfe und Fll. genau die gleiche Zus. haben. Dabei muß man annehmen, daß bei der Kondensation immer Fraktionierung stattfindet, daß sich also der Gehalt des Dampfes beim Aufsteigen fortwährend in der Richtung größerer Flüchtigkeit verändert, so daß am obersten Ende der Dampfsäule im Rohre eine der Komponenten im reinen Zustande, eventuell ein Maximumgemisch vorhanden sein muß. Der Unterschied zwischen zwei Kondensationsröhren, von denen die eine kurz ist und unter energischer Kühlung arbeitet, die zweite einen wirklichen Dephlegmator darstellt, besteht nur darin, daß im letzteren Falle die Phasen weiter auseinander geschoben sind, wie dies überhaupt am oberen Ende des Fraktionierrohres stets am meisten der Fall ist. Wird die oberste Phase abdestilliert, so wird dadurch eine noch vollkommenere Scheidung der Komponenten ermöglicht. Da koexistierende Phasen im allgemeinen eine verschiedene Zus. haben, so kann auch umgekehrt bei gleicher Zus. kein Gleichgewicht herrschen, und es sind

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 257—288. — [2]) Chem. News **89**, 296—297. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 483—486.

daher, abgesehen von dem Zustande am obersten Ende des Rohres, in keinem Querschnitte des Dest.-Rohres die dampfförmige und flüssige Phase im thermodynamischen Gleichgewichte. Die Verhältnisse bei tatsächlicher Abdestillation eines der Komponenten ergeben sich aus diesen Betrachtungen von selbst; die Abdestillation hat zur Folge, daß die zurückfließende Fl. weniger von flüchtigen Substanzen enthält und daher bei vom Dampf verschiedener Zus. dem Gleichgewichte mit dem Dampfe wohl näher, aber immer noch nicht nahe steht. Eine vollständige Theorie der fraktionierten Dest. soll an anderer Stelle erfolgen.
E. A.

Eug. Charabot und J. Rocherolles. Versuche über Destillation [1]). — Vff. leiten Gesetzmäßigkeiten für die Dest. von Systemen zweier nicht mischbarer Fll. ab. I. Befinden sich beide Fll. in einem Gefäß, das zum Zwecke der Dest. direkt erhitzt wird, so ändert sich das Verhältnis der Gewichtsmengen beider Substanzen im Destillat in dem Sinne, daß es sich mit steigender Temperatur der Einheit nähert, wenn man nicht bis zur kritischen Temperatur der einen Komponente vorgeht. II. Bei der Dest. mit dem Dampfe der einen Komponente (Dest. von ätherischen Ölen mit W.-Dampf) wird von der zweiten Komponente um so mehr übergetrieben, je höher die Temperatur und je kleiner der Druck ist. *W. H.*

Christian Fuchtbauer. Die freiwillige Erstarrung unterkühlter Flüssigkeiten [2]). — Nach einer theoretischen Diskussion über die Stabilitätsgrenzen bei unterkühlten Fll. untersucht Vf. den Einfluß der Zeit, des Erhitzens, der Erschütterung, der Abkühlungsgeschwindigkeit und löslicher Zusätze auf die Erstarrung von m-Dinitrobenzol und Naphtalin unter Wasser. Als Kristallisationskeim wirkte wohl der Staub aus den benutzten Gefäßen. Bezüglich des Systems zweier Fll. gelangt Vf. zu folgendem Resultate: Bei Lsgg. von Fll. in Fll. scheint die Unmöglichkeit einer Übersättigung nur durch die Anwesenheit von Staub bedingt zu sein. Daß dieser bei Bildung von Fll. unbedingt, bei Bildung von Kristallen erst von einem gewissen Grade der Gleichgewichtsüberschreitung an wirksam ist, scheint für seine amorphe Natur zu sprechen und weist uns auf weit verbreitete Kolloide (Kieselsäure?) hin.
W. H.

L. L. de Koninck. Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten mit Hilfe der Mohr-Westphalschen Wage [3]). — Bei der im Titel genannten Bestimmung des spez. Gew. von Fll. macht man den Fehler, daß man bei der Wägung in Luft nicht den Auftrieb durch die Luft berücksichtigt. Der Fehler kann 1,33 Proz. bei einer Schwefelsäure der D. 1,8 betragen. Zu seiner Vermeidung muß man entweder das wahre spez. Gew. π einer Fl. aus dem gefundenen Werte K mit folgender Korrektion für 15° berechnen: $\pi = K - 0{,}001\,225\,(K - 1)$ oder man muß einen Reiter verwenden, dessen Gewicht gleich dem durch den Senkkörper verdrängten Luftvolumen ist. *W. H.*

S. Motylewski. Über Kapillaritätskonstanten und spezifische Gewichte von Salzen beim Schmelzpunkte, und Methode einer kapillaren

[1]) Compt. rend. **138**, 497—499; Bull. soc. chim. [3] **31**, 533—544. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 549—568. — [3]) Bull. de l'assoc. Belge des chim. **18**, 86; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 60.

Löslichkeitsbestimmung[1]. — Nach der Methode von Traube[2]), die Kapillaritätskonstante geschmolzener Salze aus deren Tropfengeww. zu bestimmen, wurden letztere zunächst für eine Anzahl K- und Na-Salze ermittelt, um an ihnen die von Traube gefundene Gesetzmäßigkeit, daß bei einwertigem Anion die Tropfengeww. der K-Salze zwischen 112 bis 157 mg (Tropfengewicht von W. bei $0^0 = 100$ mg gesetzt), die der Na-Salze zwischen 121 bis 161 mg, und bei zweiwertigem Anion die Tropfengeww. der K-Salze zwischen 168 bis 220 mg, die der Na-Salze zwischen 189 bis 276 mg liegen, nachzuprüfen. Die Versuche bestätigen die Ergebnisse Traubes. Die Tropfengeww. lassen einen Schluß auf die Mol.-Größe des geschmolzenen Salzes zu und zeigen z. B. an, daß dem Natriumfluorid im geschmolzenen Zustande nicht die Formel NaF, sondern Na_2F_2 zukommt. Die Differenz der Tropfengeww. bei gleichem Anion nimmt im allgemeinen mit der Wertigkeit des Anions zu. Weniger ausgeprägt treten diese Regelmäßigkeiten bei den Salzen der alkalischen Erden und der Schwermetalle hervor, von denen eine große Zahl zur Untersuchung gelangte. Bei Chloriden, Bromiden, Jodiden zeigt sich eine Abnahme des Tropfengew. in der genannten Reihenfolge. Bei gleichem Anion nimmt bei verwandten Metallen das Tropfengew. meist mit zunehmendem Atomgew. zu. Bleisalze schließen sich den bei den Alkalimetallen beobachteten Werten noch am meisten an. Aus dem Tropfengew. läßt sich die Kapillaritätskonstante γ berechnen $\left(\gamma = \frac{7,6\,T}{100}\right)$ und aus γ die spez. Kohäsionskonstante a^2 $\left(= \frac{2\gamma}{\text{Dichte}}\right)$, für welche Quincke gewisse Gesetzmäßigkeiten aufgestellt hat, die jedoch in keinem der untersuchten Fälle zutreffen. Die Kapillaritätskonstante von W. erfährt durch Auflsg. namentlich von Nichtelektrolyten eine bedeutende Erniedrigung, und zwar nach Traube[3]) derart, daß die Erniedrigungen der γ-Werte durch eine gleiche Anzahl von Mol. der Alkohole, Fettsäuren usw. von Glied zu Glied mit zunehmendem Mol.-Gew. im Verhältnisse $1:3:3^2:3^3:\ldots$ wachsen. Unter Zugrundelegung dieser Beziehung bestimmt Vf. durch Messung der Steighöhen in Kapillarröhren, ausgehend von der Steighöhe einer Amylalkohollsg. bekannten Gehaltes, die Löslichkeiten von Heptylalkohol (0,33 Proz.) und Octylalkohol (0,087 Proz.) in W. Andere organische Stoffe, wie Benzol und seine Homologen, CS_2, Naphtalin, erniedrigen die Steighöhe so gut wie gar nicht, ihre Löslichkeit in W. ist daher nur äußerst gering. *E. A.*

Leo Grunmach. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichtes von verflüssigtem Stickstoffoxydul[4]). — Die Oberflächenspannung des fl. N_2O wurde mittels der vom Vf. früher beschriebenen akustischen „Kapillarwellenmethode“ zu $\alpha = 26,323$ dyn./cm, die spez. Kohäsion $a^2 = 42,959\,\text{cm}^2$ bestimmt. Der Sdp. ergab sich bei 741,1 mm Druck zu $-89,4^0$. Die Messung wurde mit einem Pentanthermometer ausgeführt. Die D. beim Sdp.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 410—418. — [2]) Ber. **24**, 3076; JB. f. 1891, S. 176. — [3]) Ann. Chem. **265**, 27; JB. f. 1891, S. 174. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1198—1202; Ann. Phys. [4] **15**, 401—406.

beträgt 1,2257. Aus dem Werte für die Oberflächenspannung erhält man unter Benutzung des Wertes 35,4° für die kritische Temperatur (Dewar) im Mittel das Mol.-Gew. des fl. N_2O zu 43,26, für den Wert der kritischen Temperatur 36,4° (Cailletet, Mathias) im Mittel 43,78. Als Mittelwert ergibt sich daher für das Mol.-Gew. des Stickoxyduls 43,52; d. h. die Verbindung besitzt in flüssigem ebenso wie in gasförmigem Zustande einfache Molekulargröße. *W. H.*

Homfray und Guye. Oberflächenspannungen und molekulare Komplexität homologer aktiver Körper[1]). — Die Existenz eines Maximums des molekularen Drehungsvermögens in homologen Reihen optisch aktiver Verbb. mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom und einer variabeln Gruppe erklärt sich nach Guye aus der Unsymmetrie des Moleküls, die selbst ein Maximum passiert. Eine andere, von Frankland vorgeschlagene Interpretation führt die Erscheinung auf eine teilweise Polymerisation der ersten Glieder der homologen Reihen zurück. Die letztere Hypothese müßte verworfen werden, wenn die Nichtexistenz einer Polymerisation in einer homologen Reihe mit Drehungsmaximum sicher nachgewiesen werden könnte. Da die Messungen der Oberflächenspannung bei dem heutigen Stande der Wissenschaft das sicherste Mittel bieten, um einen genauen Einblick in die molekulare Komplexität von Fll. zu gewinnen, haben Vff. derartige Messungen bei der homologen Reihe der Ester des aktiven Amylalkohols mit den Fettsäuren, sowie bei der Reihe der Alkylderivate der Apfelsäure ausgeführt. Bei diesen Untersuchungen hat sich die wichtige Tatsache herausgestellt, daß der Temperaturkoëffizient der molekularen Oberflächenenergie nicht für alle Fll. eine Konstante (2,12) ist, sondern in den untersuchten Fällen Werte bis zu 3,68 erreichen kann. Die Kurven der molekularen Oberflächenspannung als Funktion der Temperatur sind für die untersuchten Verbb. sehr angenähert linear. Da nun die lineare Gestalt der Kurve eine Eigenschaft aller normalen Fll. (d. h. der Fll., deren Mol.-Gew. in dem betrachteten Temperaturintervall konstant ist) zu sein scheint, so ist es sehr unwahrscheinlich, daß die beobachteten Maxima des Drehungsvermögens von einer Assoziation der Flüssigkeitsmolekeln in den ersten Gliedern der homologen Reihe herrühren. Die beobachteten anomal hohen Werte des Temperaturkoëffizienten lassen sich auf zweierlei Weise erklären, einmal durch die Annahme, daß die Molekeln der betreffenden Fll. keine kugelförmige Gestalt besitzen, sodann durch die Annahme einer Dissoziation in der flüssigen Phase. Auf eine Dissoziation gewisser Fll. scheinen auch einige kryoskopische Bestimmungen, sowie die Regel von Longinescu hinzuweisen. *E. S.*

Theodore William Richards und Willfred Newsome Stull. Über eine neue Methode, Zusammendrückbarkeiten zu bestimmen. Mit Anwendungen auf Brom, Jod, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphor, Wasser und Glas[2]). — Über die Zusammendrückbarkeit, die wegen ihrer Beziehung zum Binnendruck eine sehr wichtige Größe sein dürfte, ist nur wenig bekannt. Vff. konstruieren 2 App., von denen der eine aus einem kurzen Reagenzrohr mit eingeschliffenem hohlen Stopfen be-

[1]) J. chim. phys. (Guye) **1**, 505—544. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 1—14; Amer. Chem. Soc. J. **26**, 399—412; vgl. auch JB. f. 1903, S. 28 f.

steht, der oben in ein feines, mit einem Pt-Draht versehenes Trichterrohr ausgeht. Das Pt diente dazu, um durch elektrischen Kontakt mit der Hg-Füllung die Überschreitung eines bestimmten Vol. anzuzeigen. Hiermit wurde festgestellt, welcher Druck nötig war, um eine gewogene Hg-Menge in dasselbe Vol. hineinzupressen. So wurde eine Kompressionskurve für Hg bestimmt und durch Vergleich dieser Kurve mit derjenigen, welche nach Hineinbringen der Substanz entstand, die Kompression dieser Substanz ermittelt. Fll., welche Hg angreifen, werden in Glasgefäßen eingebracht, für die Gefäße wird eine Korrektion angebracht. Bestimmt wurden die im Titel genannten Kompressionen in Beziehung zum Hg meist über ein Gebiet von 500 atm. Als Einheit wird der Druck einer Megadyne auf 1 qcm unter dem Namen *Megabar* vorgeschlagen. Mit steigendem Druck nimmt die Zusammendrückbarkeit ab. Unter gleichen Umständen ist die Zusammendrückbarkeit größer, je größer die prozentische Abnahme derselben mit steigendem Drucke ist. Vff. machen angenäherte Bestimmungen der Kompressionswärme von H_2O und Hg. *Ba.*

Theodore William Richards. Die Bedeutung der Veränderungen des Atomvolumens. 4. Die Wirkungen von chemischen und Kohäsionsbinnendrucken [1]). — Nach der Theorie des Vfs. soll den Atomen selbst die Eigenschaft der Zusammendrückbarkeit zukommen. Neuere Versuche, welche mit vollkommeneren Mitteln angestellt sind, stützen diese Theorie. Vf. faßt seine diesbezüglichen Ergebnisse etwa folgendermaßen zusammen: Bei den Verbb. des Li, Na, K, Cl, Br, S werden in jedem Einzelfall die Verbb. eines zusammendrückbareren Elements mit größerer Volumabnahme gebildet, als die eines weniger zusammendrückbaren, sonst gleiche Bedingungen vorausgesetzt. An einer Reihe von Substanzen wurde gezeigt, daß die flüchtigere Substanz ceteris paribus das größere Molekularvolum hat. Die durch eine gegebene Änderung der chemischen Energie bewirkte Volumänderung ist kleiner als die durch die gleiche Änderung der Kohäsionsenergie verursachte. Die Erklärung dieser Tatsachen ist, daß chemische Affinität und Kohäsionsanziehung zusammenpressend wirken, und daß der chemisch gebundene Teil des Atoms mehr komprimiert ist als der nur dem Kohäsionsdruck ausgesetzte. An W. und Sn wird gezeigt, daß Polymerisation und Kristallisation Unregelmäßigkeiten bewirken können. Durch Vergleich organischer Isomeren wird gezeigt, daß die Erklärung auch ihre Beziehungen zu D., Zusammendrückbarkeit und Sdp. hier deckt und sogar scheinbare Unregelmäßigkeiten verständlich macht. Vermutlich können die sich ändernden Intensitäten des Binnendrucks die Veränderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie Zähigkeit und Hämmerbarkeit, erklären. *Ba.*

Karl Beck. Beiträge zur Bestimmung der relativen inneren Reibung von Flüssigkeiten [2]). — Vf. hat eine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung des Blutes ausgearbeitet, indem er die Ostwaldsche Methode zur Messung von Reibungskonstanten durch Benutzung von Überdruck modifizierte, und hat für die Fälle, in denen eine direkte Messung nicht durchführbar ist, eine Anordnung zur indirekten Beobachtung

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 15—40. — [2]) Daselbst **48**, 641—681.

angegeben. Die Methode wurde ferner verwandt zum Studium der Reibungskonstanten von Schmelzen isomorpher Mischungen. Hierbei ließen sich folgende Beziehungen zwischen Konstitution und innerer Reibung der geschmolzenen Stoffe auffinden: 1. Die isomorphen Mischungen: *Dibenzyl*, *Stilben*, *Benzylanilin*, *Benzalanilin*, *Azobenzol* haben neben anderen analogen Eigenschaften größte Ähnlichkeit in bezug auf die innere Reibungskonstante beim Smp. 2. Die isomorphen Mischungen obiger Reihe zeigen bei der Temperatur, welche der Mischungsregel entspricht, einen linearen Wert. Fallen Schmelztemperatur und berechnete Mischungstemperatur nicht zusammen, so entspricht einem Minimum der Smp.-Kurve ein Maximum der Reibungskurve. 3. Inaktive Mischkristalle optischer Antipoden zerfallen beim Schmelzen in ein fl. Gemisch der Antipoden. 4. Bei zwei racemischen Verbindungen, dem Traubensäure- und Diacetyltraubensäuredimethylester, wurde beobachtet, daß die racemische Verbindung beim Schmelzen in ein fl. Gemenge der optischen Antipoden zerfällt, daß somit der Smp. zugleich auch Umwandlungspunkt ist. 5. Die Resultate der Untersuchungen an den Oximen des Benz- und Anisaldehyds decken sich mit der Auffassung, daß die α-Oxime in zwei monotropen Formen vorkommen, von denen die niedrig schmelzende durch Vermittelung des Hydrates erhalten worden ist. 6. Die Schmelzen der monotropen Modifikationen des Monochlorjodides sind unter vergleichbaren Bedingungen in bezug auf die Reibungskonstante identisch. Die speziellen Versuchsergebnisse werden in einer großen Reihe von Tabellen und Kurven wiedergegeben. *W. H.*

Albert E. Dunstan. Innere Reibung von Flüssigkeitsgemischen [1]). — Untersucht wurden folgende miteinander mischbare Flüssigkeitspaare: I. von monomolekularen Fll. Äthylacetat und Bzl.; II. von nicht monomolekularen Fll. zeigte die Viskosität-Konzentrationskurve für die Paare A.-Schwefelkohlenstoff, A.-Mercaptan, A.-Aceton geradlinigen Verlauf, die Kurven für Bzl.-A. und A.-Benzaldehyd weisen ein Minimum, die für A.-W., Methylalkohol-W. und Essigsäure-W. ein Maximum auf. Anomalien treten auf bei wäss. Lsgg., ferner wenn starke chemische Affinitäten wirksam sind; hierbei entsprechen häufig den Anomalien der Viskosität auch die anderen Eigenschaften (D., Smp.-Depression). Die Maxima zeigen sich bei bestimmter mol. Zus. der Gemische, jedoch ändern sie sich mit der Temperatur. Für die Minima gibt es noch keine ausreichende Erklärung. Stoffe, die die OH-Gruppe enthalten und deshalb möglicherweise nicht monomolekular sind, haben größere innere Reibung als monomolekulare Fll. Anscheinend ist jede Steigerung der Viskosität bei Gemengen durch die Bildung hochmolekularer Komplexe bedingt. *W. H.*

C. Barus. Über Kernzahlen, erhalten durch Schütteln verschiedener Flüssigkeiten, und andere, hierzu gehörige Forschungsergebnisse [2]). — Aus einer vom Vf. gegebenen Tabelle von Kernzahlen geht das merkwürdige Resultat hervor, daß die Anzahl Kerne, die durch gleichmäßiges Schütteln 1 $^0/_0$iger Lsgg. entstehen, für reines Wasser am kleinsten ist, 5 mal so groß für verd. wäss. Lsgg. anorganischer Substanzen,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 590—596; Chem. Soc. J. **85**, 817—827. — [2]) Sill. Amer. J. [4] **17**, 81—84.

10 mal für solche organischer Stoffe und 30- bis 40 mal so groß für verd. Lsgg. von Nichtleitern, wie Naphtalin und Paraffin, in Bzl. Ferner teilt Vf. einige für Kerne in Bzl.-Dampf bei Anwesenheit von S erhaltene Werte, sowie seine Beobachtungen über axiale Farben mit und bespricht endlich seine Untersuchungen mit CS_2-Dampf. *Si.*

Hugh Ramage. Siedepunkte homologer Verbindungen[1]). — Nach Walker läßt sich die Abhängigkeit des Sdps. T von dem Mol.-Gew. M bei Gliedern einer homologen Reihe durch die Formel ausdrücken $T = a \cdot M^b$, worin a und b Konstanten sind. Da diese Gleichung aber nur für Paraffin gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten liefert, schlägt Vf. die veränderte Form $T = a[M(1 - 2^{-n})]^{1/3}$ vor, worin n die Anzahl der in der Verb. enthaltenen Kohlenstoffatome bedeutet. Diese Formel gilt innerhalb gewisser Grenzen für Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone und Fettsäuren. Zahlenmäßig lautet die Gleichung z. B. für Alkohole: $T = 286{,}2 + 1{,}41 \times M$, für Ketone $T = 250{,}07 + 1{,}4643 \times M$. *W. H.*

Sidney Young. Adresse an die chemische Sektion der „British Assoziation" [2]). — Das Koppsche Gesetz, daß einer gleichen Zusammensetzungsdifferenz (CH_2) innerhalb einer homologen Reihe stets eine gleiche Differenz im Sdp. und im Molekularvol. entsprechen müsse, hat in seiner allgemeinen Form der eingehenden Forschung nicht standhalten können. In der einfachsten Klasse organischer Verbb., den Paraffinen z. B., wird die Sdp.-Differenz um so kleiner, je größer das Mol. Gew. der betr. Kohlenwasserstoffe ist. Verschiedene Formeln zur Berechnung des Sdp. sind aufgestellt worden, welche dieser Tatsache Rechnung tragen. Vf. weist darauf hin, daß man die Sdp.-Differenz $\varDelta$ als Funktion der absoluten Temperatur betrachten kann, und schlägt die Formel vor: $\varDelta = \frac{144{,}86}{T\,0{,}0148\sqrt{T}}$. Die aus dieser Formel für die Sdpp. der Paraffine abgeleiteten Werte stimmen zumeist recht gut mit den gemessenen überein. In allen homologen Reihen sind die Abweichungen für die niedrigsten Glieder am größten. Vf. teilt daher jede homologe Reihe in zwei Gruppen, von denen die erste mit dem ersten Glied endigt, welches eine CH_2-Gruppe an 2 Kohlenstoffatome gebunden enthält, und die zweite mit demselben Gliede beginnt. So z. B. enthält die erste Gruppe in der Reihe der Alkylchloride die Glieder: CH_3Cl, $CH_3 . CH_2Cl$ und $CH_3 . CH_2 . CH_2Cl$; die zweite Gruppe beginnt mit Propylchlorid. In homologen Reihen von Verbb., welche 2 Alkylradikale enthalten, wie Äther, Ester usw., bleibt das eine Radikal unverändert, während das andere um je eine Methylengruppe zunimmt. Es wird gezeigt, daß die mittlere Differenz zwischen den berechneten und gefundenen Werten für $\varDelta$ (in der zweiten Gruppe) nur in 5 von 17 homologen Reihen 1,5° übersteigt und zwar gerade in den Reihen, in denen die Sdpp. der betr. Verbb. nicht ganz sicher festgestellt sind. Bei Verbb., bei denen Assoziation eintritt, sind die Differenzen stets größer; am kleinsten bei den Fettsäuren, am größten bei den Alkoholen. — Die

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, V, 445—448; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1514. — [2]) Chem. News 90, 97—102.

Molekularvol. wurden von Kopp und Schröder bei dem Sdp. der Verbb. unter Atmosphärendruck gemessen, während Traube die Dichtebestimmung aus praktischen Gründen bei 15⁰ vornimmt und ein Covolumen einführt, welches für 1 Mol. jeder Substanz bei der Temperatur t den Wert besitzt: $Cov_t = 24{,}5\,(1 + \alpha t)$. Es werden sodann die Eigenschaften von Flüssigkeitsgemischen untersucht. An verschiedenen Beispielen wird gezeigt, daß zwei in ihrem chemischen Charakter einander nahe stehende Fll. in fast allen Verhältnissen mischbar und daß die Volumänderungen und Wärmetönungen beim Mischen meist sehr gering sind. Der Dampfdruck eines solchen Gemisches kann mit großer Annäherung aus der Formel berechnet werden:

$$P = \frac{m P_A + (100 - m) . P_B}{100},$$

in der P, P_A und P_B bzw. den Dampfdruck des Gemisches und den der beiden Komponenten A und B bei der beobachteten Siedetemperatur bedeuten und m den molekularen Prozentgehalt an A angibt. Diese Formel gilt nicht, wie Speyers annahm, für alle nicht assoziierenden Verbb., sondern wohl nur für solche, die chemisch einander sehr ähnlich sind, so z. B. für Methyl- und Äthylalkohol, nicht aber für Benzol und Hexan. Um die Zus. des Dampfes eines Flüssigkeitsgemisches zu ermitteln, hat Brown die einfache Formel vorgeschlagen: $\frac{x_A}{x_B} = C \cdot \frac{W_A}{W_B}$, in der x_A und x_B die relativen Gewichtsmengen der beiden Komponenten im Dampfe, W_A und W_B die relativen Gewichtsmengen der beiden Komponenten in der Fl. darstellen. C ist eine Konstante, welche bei chemisch verwandten Fll. nicht beträchtlich von $\frac{P_A}{P_B}$ abweicht. Ob wirklich $C = \frac{P_A}{P_B}$ ist, ist noch eine offene Frage; wäre es der Fall, so könnte man in vielen Fällen den Dampfdruck eines Gemisches bei jeder Temperatur, den Sdp. bei jedem Druck und die Zus. des Dampfes berechnen, wenn der Sdp. der einen Fl. bei irgend einem Druck und der Dampfdruck der anderen in genügend weiten Temperaturgrenzen bekannt sind. — Die kritische Temperatur ϑ einer Mischung kann aus der der beiden Komponenten mit Hilfe der Pawlewskischen Formel:

$$\vartheta = \frac{m \vartheta_A + (100 - m) . \vartheta_B}{100}$$

bestimmt werden, in der m die Gewichtsprozente an A angibt. — Namentlich Kuenen hat bewiesen, daß die Pawlewskische Formel nicht für alle Gemische richtige Werte ergibt. Vf. glaubt, daß sie, wenn m statt der Gewichtsprozente den molekularen Prozentgehalt angibt, viel allgemeinere Gültigkeit haben würde. *E. S.*

Otto Biach. Über Regelmäßigkeiten in homologen Reihen [1]). — Vf. zeigt, daß das für den Smp. in homologen Reihen beobachtete abwechselnde Steigen und Fallen der Werte an fast allen physikalischen und chemischen Eigenschaften homologer Reihen — Sdp., D. und

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 43—64.

Molekularvol., innere Reibung, Drehungsvermögen, Löslichkeit, Verbrennungswärme, Dissoziationskonstante, Esterverseifungskonstante, D. C. — nachweisbar ist, und sucht dieses regelmäßige Oszillieren durch die Hypothese zu erklären, daß die heute als gleichwertig angesehenen Atome und Atomgruppen eine verschiedene Wertigkeit besitzen. *E. S.*

Jaquerod und Waßmer. Die Siedepunkte des Naphtalins, Diphenyls und Benzophenons bei verschiedenem Druck, bestimmt mit Hilfe des Wasserstoffthermometers [1]). — In sehr sorgfältigen Messungen haben die Vff. die Sdpp. der im Titel genannten Substanzen bei verschiedenen Drucken direkt bestimmt und durch Interpolation auf ein Druckintervall von 250 bis 800 mm erweitert. Die Sdpp. von Naphtalin, Benzophenon und Diphenyl unter normalem Druck wurden zu bzw. 217,68°, 305,44° und 254,93° gefunden. Die für den Sdp. der beiden ersten Verbb. ermittelten Werte sind um einige Zehntel Grade niedriger als die von Crafts [2]) und von Callendar und Griffiths [3]) angegebenen. *E. S.*

Rudolf Schenk und E. Ellenberger. Über eine Methode zum Nachweis der Tautomerie an flüssigen Substanzen [4]). — Während tautomere Substanzen, kristallisiert, häufig in beiden reinen Formen erhalten werden können, ist dies bei Fll. nicht der Fall. Da aber das Gleichgewicht zwischen zwei fl. Komponenten im homogenen System sich mit der Temperatur verschiebt, ist anzunehmen, daß unterhalb einer bestimmten Temperatur die reine Form *A*, oberhalb einer zweiten bestimmten Temperatur die reine Form *B* auftreten wird, während in dem mittleren Intervall beide Formen nebeneinander realisierbar sein werden. Da beide Formen *A* und *B* im allgemeinen verschiedene Eigenschaften besitzen werden, ist es möglich, aus ihrer Änderung mit der Temperatur Rückschlüsse auf den Grad der Tautomerisation zu ziehen. Als eine solche Eigenschaft verwenden die Vff. den Temperaturkoëffizienten der molekularen Oberflächenenergie einer Fl., der nach der Methode der kapillaren Steighöhe mit Hilfe der Kenntnis von Mol. Gew. und D. leicht sich ergibt. Für die Abhängigkeit der mol. Oberflächenenergie von der Temperatur erhält man bei zwei Fll. zwei parallele Geraden, während bei einer Umwandlung Kurven erhalten werden, die sich teils der einen, teils der anderen Geraden anschließen. Aus dem Verlauf der Temperatur der Kurven lassen sich Folgerungen auf die Umwandlung selbst ziehen. Vff. haben in dieser Weise die tautomeren Substanzen: *Dibenzoylaceton, Acetylaceton* und *Acetessigester* untersucht. Im ersten Falle folgt aus der Form der Kurve, daß die Umwandlung von der Substanz mit höherem zu der mit niedrigerem kritischen Punkte erfolgt. Das Mischungsintervall liegt etwa zwischen 100 und 170°. Beim Acetylaceton findet der umgekehrte Übergang statt von der Form mit niedrigerem zu der mit höherem kritischen Punkte. Bei der oberen Versuchsgrenze 160° war die Grenze des Mischungsintervalles noch nicht erreicht. Höhere Temperaturen wurden wegen der Zersetzlichkeit der Substanz nicht studiert. Beim Acetessig-

---

[1]) J. chim. phys. (Guye) 2, 52—78. — [2]) Bull. soc. chim. [2] 39, 282; JB. f. 1883, S. 130. — [3]) Phil. Trans. Roy. Soc. A. 182, 150; JB. f. 1891, S. 234. — [4]) Ber. 37, 3443—3453.

ester scheint bis 140° überhaupt nur eine Form vorhanden zu sein. Erst oberhalb dieser Temperatur dürfte die Umwandlung eintreten, d. h. das Mischungsintervall beginnen. *W. H.*

Stöchiometrie der Lösungen.

Berkeley und Hartley. Eine Methode zur direkten Messung von hohen osmotischen Drucken (mitgeteilt von W. C. D. Whetham[1]). — Vff. beschreiben einen App., der es gestattet, den osmotischen Druck von konz. Lsgg. direkt zu messen. Eine mit einer Kapillarröhre versehene Tonzelle ist mit Wasser gefüllt, das umgebende weitere Gefäß mit der Lsg. Übt man auf die Lsg. einen Druck aus, so fällt — solange der osmotische Druck nicht erreicht ist — der Wasserspiegel in der Kapillare; ist der osmotische Druck überschritten, so steigt er. Der Umkehrpunkt entspricht gerade dem osmotischen Druck. Die Methode leidet noch an einigen apparativen Mängeln, welche Vff. zu beseitigen hoffen. *E. S.*

E. Ariès. Über das Fundamentalgesetz der osmotischen Erscheinungen[2]). — Das Fundamentalgesetz lautet: „Wenn eine Lsg., die bei einer Temperatur T einem Drucke p_1 ausgesetzt ist, im osmotischen Gleichgewichte steht mit dem reinen Lösungsmittel, das bei gleicher Temperatur einem Drucke p_2 unterworfen ist, so ist das Potential des reinen Lösungsmittels gleich dem Potential des Lösungsmittels in der Lsg." Bei zwei durch eine semipermeable Membran getrennten Behältern, von denen der eine die Lsg. unter dem Drucke p_1, der andere das Lösungsmittel unter dem Drucke p_2 enthält, gilt, sofern die übereinstimmende Temperatur T und die bezüglichen Entropien und Potentiale S_1 bzw. S_2 und H_1 bzw. H_2 sind, für eine zur Gleichgewichtseinstellung führende, spontane und irreversible Transformation die Ungleichung $\varDelta Q + T(\varDelta S_1 + \varDelta S_2) > 0$, die, zusammengehalten mit der durch den ersten Hauptsatz gegebenen Gleichung $\varDelta Q + \varDelta H_1 + \varDelta H_2 + T(\varDelta S_1 + \varDelta S_2) = 0$, zu der Beziehung $\varDelta H_1 + \varDelta H_2 = \varDelta H < 0$ führt ($H =$ Gesamtpotential der beiden Fll.). Für das Gleichgewicht selbst folgt $\varDelta H = 0$ oder $dx(h_1 - h_2) = 0$, wenn mit dx die mit der Variation verbundene Änderung der Molekülzahl und mit h_1, bzw. h_2 das molekulare Potential des Lösungsmittels in beiden Behältern bezeichnet wird; daher $h_1 = h_2$, womit der obige Satz bewiesen ist. Es ist also in einem Gleichgewichtssystem, das durch poröse Wände, welche den freien Durchgang gewisser Körper zwischen benachbarten Teilsystemen gestatten, bzw. verhindern, in Teilsysteme von gleicher Temperatur und verschiedenem Druck geteilt ist, das Potential irgend eines Körpers, bezogen auf dessen Mol. Gew., konstant, welchen Raum derselbe auch in dem ganzen System einnimmt. *E. A.*

E. Ariès. Theorie der verdünnten Lösungen auf Grund des van 't Hoffschen Gesetzes[3]). — Auf Grund der vom Vf. (vgl. vorstehendes Ref.) abgeleiteten Beziehung kann das van 't Hoffsche Gesetz folgender-

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 436—443. — [2]) Compt. rend. 139, 196—198. — [3]) Daselbst, S. 401—404.

maßen ausgesprochen werden: „Die Auflösung einer Substanz in einer genügenden Menge Lösungsmittel, dessen Temperatur und Vol. unverändert bleiben, vermehrt den Druck p des Lösungsmittels um einen Druck Δp, der gleich ist dem Drucke, der durch den gelösten Körper ausgeübt würde, wenn derselbe das Vol. der Lsg. als Gas einnehmen würde. Das Potential des Lösungsmittels hat denselben Wert vor und nach der Einführung des zu lösenden Körpers." Hieraus ergeben sich sämtliche Formeln für die Tonometrie und Kryoskopie verd. Lsgg., von denen zunächst unter Benutzung der Gibbsschen Gleichung für das Potential eines gelösten Stoffes die Formel für das Potential des Lösungsmittels in der Lsg. abgeleitet wird. *E. A.*

E. Ariès. Über die Formeln der Tonometrie und Kryoskopie[1]. — In Fortsetzung der vorstehend referierten Arbeiten werden die Gesetze der Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung entwickelt. *E. A.*

J. H. van 't Hoff. Molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur[2]. — Nach Centnerzwer[3]) erhöhen äquimolekulare Mengen verschiedener Stoffe die kritische Temperatur von Ammoniak bzw. Schwefeldioxyd stets um den gleichen Betrag. Vf. leitet daraus ab, daß die relative molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur dem Mol. Gew. des Lösungsmittels proportional ist. *W. H.*

Leone Levi-Bianchini. Über den kritischen Punkt verdünnter Salzlösungen[4]. — Centnerzwer hat gefunden, daß in Lsgg. von fl. Ammoniak oder Schwefeldioxyd die kritische Temperatur des Lösungsmittels bei Verwendung von Substanzen, die mit dem Solvens keine Verb. geben, mit der Konzentration ansteigt. Vf. untersucht die Halogenide des Lithiums, die in Methylalkohol scharfe Resultate geben, indem das System bei der kritischen Temperatur und darüber homogen bleibt. Auch hier besteht Proportionalität zwischen Konz. des gelösten Stoffes und Erhöhung der kritischen Temperatur des Lösungsmittels. Gleiches gilt für die Jodide und Bromide des Natriums und Kaliums, nur ist die Löslichkeit der Bromide gering. Die Chloride des Natriums, Kaliums, sowie des Strontiums scheiden sich bei der kritischen Temperatur ab. Baryum- und Calciumchlorid verändern sich in komplizierter Weise. Zink-, Cadmium- und Eisenchlorid, sowie Kaliumrhodanid, die häufig Rkk. von organischen Substanzen bedingen, wirken auf das Lösungsmittel unter Bildung von Verbb. ein. Die blaue Lsg. von Kobaltchlorür in Methylalkohol verwandelt sich bei der kritischen Temperatur in blauen Dampf. Allmählich scheidet sich das Kobalt als weißes, unlösliches Salz ab, während die kritische Temperatur der Lsg. sich der des reinen Lösungsmittels nähert. Das Chlorid und Sulfat des Kupfers, sowie Nickelchlorür zersetzen sich schon unterhalb der kritischen Temperatur. Aceton, das als Lösungsmittel für $CuCl_2$, $CoCl_2$ und HgJ_2 verwandt wurde, eignet sich wenig, da Zersetzung oder Abscheidung der Salze bei der kritischen Temperatur eintritt. Ausführliche Mitteilung mit zahlenmäßiger Angabe der Resultate soll folgen. *W. H.*

---

[1]) Compt. rend. **139**, 462—464. — [2]) Chem. Weekblad **1**, 93—96; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 422—423. — [3]) JB. f. 1903, S. 30 f. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, II, 174—176.

P. Boedke. Zur Theorie der Sättigungserscheinungen binärer Gemische [1]). — Vf. behandelt die kritischen Lösungserscheinungen binärer flüssiger Systeme mathematisch und gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Der Versuch, ausgehend von den kritischen Lösungserscheinungen zu einer Erweiterung der Gesetze der Lsgg. zu gelangen, scheint begründete Aussicht auf Erfolg zu haben. 2. Schon jetzt kann man mit Hilfe des Gesetzes vom geraden Durchmesser und der Gesetze der verd. Lsgg. zu einer Formulierung der Sättigungserscheinungen gewisser binärer fl. Gemische gelangen, die sich in befriedigender Übereinstimmung mit der Erfahrung befindet. Zur Prüfung dienen Werte von Rothmund. *W. H.*

O. E. Schiötz. Über die Abhängigkeit des osmotischen Druckes und der Dampfspannung von dem Drucke [2]). — Für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes vom Drucke auf die Flüssigkeit wird die Formel $v_1 dp = v' dp'$ abgeleitet, wenn v_1 und v' die spez. Voll. und p und p' die Drucke in der Lsg. und im Lösungsmittel bezeichnen. Bedeutet ferner P_n und P_0 die Dampfspannung der Lsg. und der reinen Fl. bei gegebener Temperatur und einem Gasdruck gleich Null, P_n' und P_0' die entsprechenden Dampfspannungen unter den Gasdrucken q_n und q_0, v_0 und V_0, bzw. v_1 und V_1 die spez. Voll. von Fl. und Dampf für Lösungsmittel, bzw. Lsg., so lassen sich die Beziehungen zwischen Dampfspannung und Druck durch die Formeln wiedergeben:

$$\frac{P_0' - P_0}{P_0'} = \frac{v_0}{V_0} \cdot \frac{q_0}{P_0} \text{ und } \frac{P_n' - P_n}{P_n'} = \frac{v_1}{V_1} \cdot \frac{q_n}{P_n}.$$ *E. A.*

Wilder D. Bancroft. Bemerkung zu dem Soretschen Phänomen [3]). — Das von Soret [4]) beobachtete Phänomen, daß beim Erhitzen einer mit einer Lsg. gefüllten Röhre der gelöste Bestandteil zu dem kälteren Ende der Röhre hin diffundiert, wurde von van 't Hoff [5]) nach der Analogie mit Gasen dahin erklärt, daß Gleichgewicht erst dann erreicht ist, wenn in der ganzen Ausdehnung der Röhre der gleiche osmotische Druck herrscht. Haben wir in einer Röhre ein Gemisch von zwei Gasen, so werden sich beide in der Tat in den kälteren Partien des Rohres konzentrieren; füllen wir hingegen die Röhre mit zwei Fll., so kann ein derartiger gleichgerichteter Diffusionsstrom beider Fll. nicht stattfinden, vielmehr werden dieselben wegen ihrer Inkompressibilität nach entgegengesetzten Richtungen diffundieren; die Richtung hängt von den jeweiligen Konzz. ab. Bei gegebener Temperatur muß sich für zwei gegebene Komponenten eine gewisse Konz. finden lassen, bei der keine Diffusion stattfindet. Einige vorläufige, vor wenigen Jahren ausgeführte Versuche haben diesen Schluß bestätigt. Da also die Diffusionsrichtung unter Umständen das Zeichen wechselt, so kann das Kriterium für Gleichgewicht nicht in der Gleichheit des Druckes liegen, und die van 't Hoffsche Erklärung kann nur für Lsgg. gelten, für welche das Vol. des gelösten Bestandteiles vernachlässigt werden kann. Eine exakte Theorie des Soretschen Phänomens steht also noch aus. *E. A.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 330—344. — [2]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 618—625. — [3]) Daselbst, S. 553—554. — [4]) Ann. chim. phys. [5] **22**, 293; JB. f. 1881, S. 73. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 487; JB. f. 1887, S. 189.

A. Guillemin. Über Osmose[1]). — An Stelle der für das Gleichgewicht zwischen Lsg. und Lösungsmittel gültigen Beziehung: die Lsg. steigt so weit, bis ihre freie Oberfläche, an der die Dampftension f' herrscht, eine Höhe z erreicht, in der der Dampfdruck f der reinen Fl. gleichfalls f' ist, — setzt der Vf. die Gleichgewichtsbedingung: Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die Expansivtension („tension d'expansibilité") zu beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand gleich groß ist. Diese Tension, die Tendenz, Dampf zu entsenden, nimmt in der Fl. zu, in je tiefere Schichten man gelangt; sie wächst mit dem hydrostatischen Druck, aber weit langsamer als dieser. Aus dem Gesagten folgt, daß Isotonie zwischen zwei Lsgg. dann eintritt, wenn ihre Dampfdrucke gleich sind. Durch diese Erklärungsart vermeidet man die Schwierigkeit, die darin besteht, daß ein nicht vergasbarer Körper, z. B. Zucker, in Lsg. im Zustande eines vollkommenen Gases existieren soll; es wird hierfür der im Wasser vorhandene Wasserdampf gesetzt, dessen Expansivtension mit der Tiefe anwächst. An Stelle der exorbitanten osmotischen Drucke treten schwache Kräfte $(f - f')$, die der Geschwindigkeit der Osmose entsprechen. *E. A.*

A. Ponsot. Bemerkung zur Notiz von A. Guillemin: „Über Osmose"[2]). — Die von Guillemin aufgestellte Definition des osmotischen Gleichgewichts (s. vorst. Ref.) ist nicht neu, sondern wurde bereits früher vom Vf. entwickelt. W. wandert durch eine semipermeable Membran nicht in flüssigem Zustande, sondern als Gas. Osmotisches Gleichgewicht wird dann herrschen, wenn in den Raum, der Lsg. und Lösungsmittel trennt, beide Fll. Dampf gleicher Tension entsenden. Haben zwei Fll. bei gleicher Temperatur gleiche Dampftension, oder sind sie im osmotischen Gleichgewicht, so haben sie nur dann gleiche osmotische Drucke, wenn sie demselben Druck ausgesetzt sind. Umgekehrt soll man, wenn man vom osmotischen Drucke spricht, auch den Druck angeben, unter welchem die betreffende Lsg. steht, oder den Druck, welcher auf das Wasser ausgeübt wird, mit dem die Lsg. sich im osmotischen Gleichgewichte befindet. Die gleiche Bemerkung gilt auch für den Dampfdruck. *E. A.*

A. Guillemin. Über Osmose. Entgegnung auf die gleichlautende Notiz von A. Ponsot[3]). — Bezüglich der Ausführungen Ponsots (vgl. vorst. Ref.) über das Destillationsgleichgewicht und die Gleichheit der Dampftension zu beiden Seiten einer halbdurchlässigen Wand beansprucht der Vf. keine Priorität, kann aber der Ansicht Ponsots, daß der Durchgang des W. durch die Wand in gasförmigem Zustande stattfindet, nicht zustimmen. Das die Membran passierende W. bildet vielmehr mit derselben eine feste Verb., ein dissoziierbares Hydrat, das an der einen Seite der Membran entsteht, an der anderen sich zersetzt, und zwar dauert dieser Vorgang so lange an, bis beiderseits die Expansivtension der reinen Fl. und der Lsg. gleich geworden ist. Diese Diffusion unter Bildung fester Verbb. ist keine vereinzelte Erscheinung; auch Wasserstoff durchdringt Palladium unter abwechselnder Entstehung und Zers. festen Palladiumhydrürs. Der Vorgang kommt erst zum Stillstande,

[1]) Compt. rend. **138**, 38—40. — [2]) Daselbst, S. 356—358. — [3]) Daselbst, S. 802—803.

wenn die Dissoziationsspannung gleich ist dem totalen oder partiellen Wasserstoffdruck auf jeder Seite der Zwischenwand. Man kann allgemein sagen, daß der Körper, der eine Scheidewand passiert, während seines Durchganges von derselben physikalischen Beschaffenheit ist wie diese, mag diese nun fest, flüssig oder gasförmig sein. Ist ihre Dicke gleich Null, so ist dies gleichbedeutend mit der Tatsache, daß dann beim Durchgange keine Zustandsänderung eintritt. *E. A.*

Max Reinganum. Über den von Wirkungssphären freien Raum in einer Flüssigkeit und über das Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung[1]). — Aus der von Boltzmann[2]) abgeleiteten Beziehung für die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein beliebiges Mol. eines Flüssigkeit-Dampfsystems in der Fl. und nicht im Dampfraum befindet, wird der von Wirkungssphären nicht überdeckte Raum in der Fl. berechnet; er ist ein äußerst geringer Bruchteil des Gesamtraumes und ergibt sich pro ccm Fl. zu $1,766 . 10^{-8}$ ccm bei 20°, zu $2,070 . 10^{-7}$ ccm bei 50° und zu $1,807 . 10^{-6}$ ccm bei 80°, ist also eine starke Funktion der Temperatur. Aus der Boltzmannschen Formel folgt fernerhin in ihrer Anwendung auf Lsgg. das Raoultsche Gesetz der relativen Dampfdruckserniedrigung, so daß dieses nun auch als kinetisch abgeleitet betrachtet werden darf. *E. A.*

Iw. Koblukow, A. Solomonow und A. Galin. Über Druck und Zusammensetzung der Dämpfe von Lösungen in wässerigem Äthylalkohol[3]). — Die Vff. gehen von der Vermutung aus, daß Salzmoll., welche in wasserhaltigem A. gelöst werden, den Dampfdruck der Lsg. erhöhen müssen; denn indem sie sich mit dem Wasser zu Hydraten verbinden, verdrängen sie einen Teil der Alkoholmoll. aus den Hydraten, wodurch der Dampfdruck der Lsg. erhöht werden muß. Sie fanden ihre Erwartung durch das Experiment bestätigt und gelangten in betreff der Lsgg. in wäss. A. zu folgenden Schlüssen. Die Dampfdruckerhöhung der Lsg. eines und desselben Salzes ist der Konz. des Salzes ungefähr proportional. Der Einfluß des gelösten Salzes auf die Größe des Dampfdruckes ist von seiner relativen Löslichkeit in den Bestandteilen des Lösungsmittels abhängig: KCl und NaCl, welche in A. unl. und in W. ll. sind, rufen dieselbe mol. Dampfdruckerhöhung hervor, die bei 47,5° 8 bis 13 mm beträgt, je nach der Konz. des wäss. A. Die in A. mehr l. KBr und KJ rufen eine geringere Erhöhung hervor, Weinsäure, die sowohl in W. als in A. ll. ist, verändert den Dampfdruck fast gar nicht, während $HgCl_2$, welches in A. leichter als in W. l. ist, den Dampfdruck erniedrigt. Nichtelektrolyte, z. B. Glucose, welche in A. ebenso schwerl. ist wie KCl und NaCl, erhöhen den Dampfdruck weniger als Elektrolyte. Bei der Auflösung solcher Körper, wie NaCl, KCl, KBr und KJ, steigt der Gehalt des Dampfes an A., bei der Lsg. von Weinsäure bleibt er unverändert und fällt bei $HgCl_2$. Er ist der Salzkonz. proportional. Wie aus einer angeführten Tabelle ersichtlich ist, ist die Änderung des Gehaltes des Dampfes an A. von dem Alkoholgehalt der Lsg. unabhängig. *Lw.*

---

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 876—881. — [2]) Gastheorie **2**, 167 (Leipzig 1898). — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 575—581.

P. Bogdan. Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Dampftension der Essigsäure in einem Lösungsmittel [1]). — Verteilt man *Essigsäure* zwischen W. und Benzin oder Isoamylacetat und fügt eine 4. Substanz D hinzu, die nur in der einen der Phasen löslich ist und hier die Dampfspannung des gelösten Stoffes (Essigsäure) beeinflußt, so wird auch in der anderen Phase eine Konz.-Verschiebung stattfinden müssen, bis der Dampfdruck der gelösten Substanz über beiden Schichten gleich ist. Im vorliegenden Falle äußert sich diese Konz.-Veränderung durch Veränderung des Säuretiters in der wäss. Schicht, die leicht konstatierbar ist. Hieraus läßt sich das Verhältnis der Dampfdrucke und die relative mol. Löslichkeitserniedrigung berechnen. In sehr ausführlichen Versuchen weist Vf. nach, daß die mol. Löslichkeitserniedrigung für eine gegebene Substanz D unterhalb einer bestimmten Konz. konstant ist, und daß sie mit der mol. Löslichkeit qualitativ parallel geht. Es zeigt sich ganz allgemein, daß gegenseitige Löslichkeit zweier Substanzen gleichbedeutend ist mit einer Assoziation ihrer Moll., daß also Lsgg. wirkliche chemische Verbb. darstellen zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel. — Die für den speziellen Fall der Essigsäure geprüfte Beziehung wird allgemein mathematisch abgeleitet. *E. A.*

F. Richarz. Theorie verdünnter Lösungen ohne Benutzung des osmotischen Druckes [2]). — In Anlehnung an die von Helmholtz in seinen Vorlesungen [3]) geäußerte Anschauung vom *osmotischen Drucke* als einer, wenn auch zweckmäßigen Fiktion, von der die Theorie verd. Lsgg. unabhängig zu gestalten wäre, wird diese Theorie entwickelt unter ausdrücklicher Fernhaltung des Begriffes des osmotischen Druckes. Der erste Teil der Beweisführung liegt bereits in der von Helmholtz abgeleiteten Formel für die Arbeit A bei der reversiblen Überführung der Salzmenge 1 von einer Stelle der Lsg. mit der Salzdichtigkeit $s + \delta s$ zu einer zweiten Stelle mit der Dichtigkeit s, nämlich $A = R_w \frac{\vartheta k}{s} \delta s$, wobei R_w die auf die Masseneinheit bezogene Gaskonstante des Wasserdampfes, ϑ die absolute Temperatur und k eine spez. Konstante des betreffenden Salzes ist. Den zweiten Teil des Beweises, daß nämlich $R_w k = R$ (Gaskonstante) ist, führt Vf. unter Benutzung semipermeabler Wände mit Hilfe eines Kreisprozesses aus, wobei als gelöster Körper ein dem Henryschen Gesetze entsprechendes Gas angenommen wird. Hierbei läßt sich die Verwendung semipermeabler Wände umgehen, entweder wenn man die Dampfspannung des gelösten Körpers gegenüber derjenigen des Lösungsmittels sehr groß setzt, eine Annahme, die der in der Thermodynamik häufig benutzten analog ist, nach der die Dampfspannung des Gelösten gegenüber jener des Lösungsmittels nicht in Betracht kommt (im extremen Falle gleich Null ist), oder aber, indem man sich einer Hilfslsg. bedient, die aus einem selbst nicht flüchtigen Lösungsmittel besteht, welches — im Falle einer wäss. Gaslsg. — Gas, aber nicht Wasserdampf aufzunehmen vermag. Solche Lsgg. haben wohl ähnliche Eigen-

[1]) Ann. scient. de l'Univ. de Jassy 2, 302—327; Ref. Chem. Centr. 75, I, 71. — [2]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 706—714. — [3]) Kirchhoff, Vorlesungen über Wärmetheorie, Leipzig 1904, S. 109.

schaften wie semipermeable Membrane, werden aber in anderer Weise benutzt als bei Einführung des osmotischen Druckes. *E. A.*

W. W. Lepeschkin. Über den mathematischen Ausdruck der Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstromes durch die Zelle nach dem ersten und dritten Schema von Pfeffer[1]). — Nach Pfeffer[2]) kommt der einseitige Wasserstrom in einer durch zwei semipermeable Membrane A und B abgeschlossenen Zelle dadurch zustande, daß die beiden Membrane für den gelösten Stoff nicht gleich permeabel sind. Ist der Druck, den die Membran A zu geben imstande ist, gleich $P_A < P_B$, und der infolge der osmotischen Saugung durch B schließlich erreichbare maximale Druck in der Zelle gleich P_x, so ergibt sich die unter diesem Druck stattfindende Filtrationsgeschwindigkeit proportional der Differenz $P_x - P_A$. Verwertet man die von Tammann[3]) erkannte Beziehung zwischen P_A und dem osmotischen Drucke bei absolut semipermeabler Membran, so gelangt man unter Anwendung der van 't Hoff-Arrheniusschen Formel für den osmotischen Druck zu einer Gleichung für die Geschwindigkeit des einseitigen Wasserstromes durch die Zelle, nach welcher diese bei gegebener Membranenbeschaffenheit proportional der absoluten Temperatur und der Ionenkonz. ist. Der Proportionalitätsfaktor selbst steht in einfacher algebraischer Beziehung zu der Permeabilität der Membran, als welche man das Verhältnis der aus der Zelle in der Zeiteinheit und durch die Flächeneinheit der Membran infolge Osmose austretenden Menge des gelösten Stoffes zu der Konz. der Lsg. bezeichnet. Für die Anwendung auf pflanzliche Zellen erleiden diese Formeln noch eine Modifikation, die dadurch bedingt ist, daß die Zelle nicht mit reinem W., sondern mit Lsg. in Berührung ist. Die Pfefferschen Beobachtungen stehen mit der Theorie im Einklange. *E. A.*

Rudolf Höber. Resorption und Kataphorese[4]). — Vf. verteidigt die Anschauung von Engelmann, daß die Absonderungskräfte elektrischer Natur seien. Das Epithel der resorbierenden Membran dürfte der Sitz der EMK sein, welche ihrerseits den Resorptionsstrom erzeugt. Mittels Kataphorese wurde die Permeabilität von roten Blutkörperchen des Menschen und roten und weißen Blutkörperchen des Frosches für Ionen untersucht. Die Zellen sind impermeabel für Na, K, NH_4, Ca, Mg, Cl, HCO_3, CO_3, SO_4 und HPO_4. *W. H.*

A. J. J. Vandevelde. Anwendung kritischer Erscheinungen in der Biochemie[5]). — Ein Kriterium lebender Zellen ist die Plasmolyse. Läßt man 10%ige plasmolysierende NaCl-Lsg. in Verb. mit einer variabeln Lsg. eines Giftes (der toxischen Lsg.) auf die lebende Zelle — Vf. benutzt Zellen einer Varietät von Allium cepa — einwirken, so läßt sich leicht der „kritische" Punkt feststellen, bei dem eben noch Plasmolyse erfolgt, die Zelle also noch nicht getötet ist. Auf diese Weise wurde die toxische Wirkung einer großen Zahl von Fettalkoholen, aromatischen Körpern und ätherischen Ölen untersucht. Die Konz., in

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 596—600. — [2]) Osmotische Untersuchungen, S. 223. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **9**, 97; JB. f. 1892, S. 132. — [4]) Pflügers Arch. **101**, 607—635; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1577. — [5]) Bull. de l'Assoc. Belg. des Chim. **17**, 269—294; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 592.

welcher das Gift vorhanden sein muß, um die Zelle zu töten, heißt kritischer Koëffizient, bezogen auf die kritische Äthylalkohollsg. mit dem Koëffizienten gleich 100. Die toxische Wirkung der einatomigen AA. wächst mit ihrem Atomgew. Bei den ätherischen Ölen steht die toxische Wirkung im Einklange mit ihrer chemischen Wirkung. Auch von frischem und faulendem Fleisch und einer Anzahl von Getränken wurde die Toxizität in qualitativer Hinsicht untersucht. *E. A.*

J. Traube. Ein Beitrag zur Theorie der Osmose, Löslichkeit und Narkose[1]). — Die Untersuchungen des Vfs. über Kapillaritätskonstanten führten zu dem Ergebnis, daß die osmotische Geschwindigkeit und die Oberflächenspannung einander parallel gehen. Die Oberflächenspannung des Wassers wird um so mehr erniedrigt, je größer die osmotische Geschwindigkeit des in Wasser l. Stoffes ist. Auf der Differenz der Oberflächenspannungen beruhen nach dem Vf. die Diffusions- und Lösungsvorgänge; nicht der osmotische Druck der Ionen ist die treibende Kraft, sondern das Lösungsmittel diffundiert wegen seiner niedrigen Oberflächenspannung in die Salzlsg. Eine Lsg. ist gesättigt, wenn beide Schichten die gleiche Oberflächenspannung haben. Dem Bestreben eines Stoffes, die Oberfläche des Wassers zu vergrößern, ist umgekehrt proportional seine Lösungstension. Schichtet man über der wässerigen Lsg. von Alkoholen, Estern u. dgl. ein Fett oder Benzol, so wird um so mehr Alkohol usw. in das Fett oder Benzol übergehen, je geringer die Lösungstension des betreffenden Stoffes ist. Eine interessante Bestätigung haben die Anschauungen des Vf. auf physiologischem Gebiete gefunden. Overton und Meyer hatten darauf hingewiesen, daß die Antipyretica, Anaesthetica und Narcotica zu der Klasse der schnell diffundierenden Substanzen gehören, welche dünne Membranen schnell durchdringen. Es zeigte sich nun, daß nicht nur osmotische Geschwindigkeit und narkotische Wirkung, sondern gleichfalls Oberflächenspannung und narkotische Kraft einander parallel gehen. Das vom Vf. früher gefundene Gesetz, daß äquivalente Mengen homologer Stoffe (Alkohole, Säuren, Ester) die Oberflächenspannung des Wassers im Verhältnis $1:3:3^2:3^3$ erniedrigen, gilt auch für die narkotische Wirkung homologer Stoffe, welche in demselben Verhältnis mit wachsendem Molekulargewicht zunimmt. *E. S.*

J. B. Dandeno. Beziehung von Massenwirkung und physikalischer Verwandtschaft zur Giftigkeit[2]). — Es wurde der Einfluß untersucht, den die Lsgg. verschiedener Säuren, Basen und Salze in wechselnden Konzz. auf das Wachstum von Wurzeln haben. Die Untersuchungsmethode beruhte darauf, daß die Wurzel nach der Einw. der Lsg. aus dieser herausgenommen und in reinem Wasser beobachtet wurde. Sowohl die Konzentration der Elektrolytlsg. als auch ihre absolute Menge kommen bei der toxischen Wirkung in Betracht. Daß verd. Lsgg. weniger toxisch wirken, liegt an der geringen Diffusionsgeschwindigkeit des Elektrolyten und der Massenwirkung des Wassers. Sandzusätze vermindern die Toxizität der Elektrolytlsg. sehr stark, was als physikalische Verwandtschaft bezeichnet wird; dabei wirkt feiner

[1]) Chem. News 90, 157—158; Ber. Phys. Ges. 2, 326—331. — [2]) Sill. Amer. J. [4] 17, 437—458.

oder grober Sand verschieden, woraus auf einen Einfluß der Oberflächenspannung und Schwere geschlossen wird. Die Gefäßwände können auch einen Teil der gelösten Substanz zurückhalten und so die Giftigkeit vermindern. In einigen beobachteten Tatsachen sieht der Vf. einen Widerspruch gegen die Dissoziationstheorie. *Hz.*

N. C. Paulesco. Wirkung der Alkalisalze auf lebende Substanz[1]). — Vf. stellt sich die Frage, ob eine Beziehung existiert zwischen dem Mol. Gew. der Alkalisalze und jener Menge derselben, welche eben noch imstande ist, bei inniger Berührung mit einer gegebenen Quantität einzelliger lebender Substanz (z. B. Bierhefe) CO_2-Bildung zu verhindern, und findet, daß die Dosen, welche diesen Effekt gerade noch bewirken, bei den NH_4-, Na-, K-, Rb-Chloriden und -Nitraten, dann bei $NaBr$, KBr, $NaClO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$, NaH_2PO_4 ungefähr proportional den betreffenden Mol. Geww. sind. Der Proportionalitätsfaktor ist im Mittel 0,55, d. h. durch diese Zahl muß das bezügliche Mol. Gew. dividiert werden, um pro Liter Lsg. die gewünschten Minimalquantitäten zu erhalten. Bei genauerer Untersuchung sinkt allerdings diese „Konstante" ein wenig mit steigendem Mol. Gew., so daß eine strenge Proportionalität nicht herrscht. $LiCl$, $LiNO_3$, $CsCl$ und $CsNO_3$, dann die Jodide und Triphosphate der Alkalien schließen sich den genannten Gesetzmäßigkeiten nicht an. *E. A.*

N. C. Paulesco. Wirkung der Salze der alkalischen Erden auf lebende Substanz[2]). — Dieselbe Frage, die vorhin (vgl. vorst. Ref.) in bezug auf die Alkalisalze gestellt wurde, wird hier im Hinblick auf die Salze der alkalischen Erden zu beantworten gesucht. Auch hier sind bei den Salzen $SrCl_2$, $BaCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $Ca(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$ die Grenzdosen, die eben noch die CO_2-Entwickelung der alkoholischen Gärung verhindern, proportional den Mol. Geww.; nur sind letztere nicht, wie bei den Alkalisalzen, durch 0,55, sondern durch rund 1,10 zu dividieren, um die gewünschten Normalquantitäten (bezogen auf 1 l Lsg.) zu erhalten. Bemerkenswert ist, daß sich die Proportionalitätsfaktoren für Erdalkali- und Alkalisalze fast genau wie 2 : 1 verhalten; man kann daher sagen, daß 1 Mol. eines Salzes der alkalischen Erden in seiner Wirkung auf Bierhefe denselben Effekt ausübt wie 2 Moll. eines Alkalisalzes. — $CaCl_2$ verhält sich unregelmäßig; das fragliche Minimum ist hier unter Umständen nur halb so groß als bei den anderen Erdalkalisalzen. Für Salze mit demselben Säurerest nimmt der Quotient 1,10 mit zunehmendem Mol. Gew. etwas ab, so daß die Proportionalität keine ganz strenge ist. Für Mg-Salze gelten die obigen Beziehungen überhaupt nicht. *E. A.*

F. K. Cameron und J. F. Breazeale. Giftwirkung von Säuren und Salzen auf Pflanzenkeime[3]). — Vff. studierten die Giftwirkung von Lsgg. auf die Keime von verschiedenen Pflanzen wie Weizen, Mais, Klee, Lupine, indem sie die betr. Pflanze in die zu prüfende Lsg. eintauchten und beobachteten, ob Absterben innerhalb 24 Stunden bzw. nach längerer Zeit eintrat. Es ist außerordentlich schwierig, unter vergleichbaren Bedingungen zu arbeiten, da eine große Reihe von indi-

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1728—1729. — [2]) Daselbst **139**, 158—160. — [3]) J. physic. Chemistry **8**, 1—13.

viduellen Faktoren störend auf die Versuche einwirken kann. Es mußte deshalb eine sehr hohe Zahl von Einzelversuchen angestellt werden. So wurden z. B. vom Klee etwa 5000 Keimlinge untersucht. Die Versuchstemperatur war 25°. Die „letale Dosis" für Säuren, Kalium- und Calciumsalze wird nach Versuchen mit Mais, Weizen und Klee zusammengestellt. Bemerkenswert ist, daß im Falle des Klees für alle Säuren in $^1/_{20000}$ n-Lsg. die toxische Wirkung gleich ist. Da bei der großen Verdünnung die Säuren nahezu vollkommen dissoziiert sind, könnte man daraus schließen, daß die Giftwirkung dem Wasserstoffion zukäme; jedoch zeigt sich beim Weizen, daß die schwächeren Säuren: Essig-, Bernstein- und Äpfelsäure, schon in geringerer Konzentration wirksam sind als die stärkere Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure. Auch bei den Salzen scheint außer dem Kation das Anion und die undissoziierte Mol. von Einfluß zu sein. Die toxische Wirkung der Säuren wird durch Zusatz der Kalium- bzw. Calciumsalze vermindert, jedoch durchaus in verschiedenem Grade. In einzelnen Fällen vermehrt sogar die Ggw. des entsprechenden Kaliumsalzes die Giftigkeit der Säure. Auch die individuellen Eigenschaften der untersuchten Pflanzen gegenüber der angewandten Lsg. spielen eine sehr große Rolle. Wegen der großen Schwierigkeit, vergleichbare Resultate zu erhalten, wäre es verfrüht, aus derartigen Versuchen Schlüsse auf die Gültigkeit oder Ungültigkeit der Dissoziationshypothese ziehen zu wollen, wie dies namentlich von Gegnern der Theorie geschehen ist. *W. H.*

Frank K. Cameron. Berichtigung[1]). — In der vorhergehenden Abhandlung hat Vf. u. a. gefunden, daß unter Umständen die Giftwirkung einer Säure durch die Ggw. ihres Kaliumsalzes noch vermehrt würde. Dies ist nicht, wie a. a. O. angenommen wird, der erste derartige Fall, sondern Vf. selbst hat bereits früher mit Kearney beobachtet, daß die toxische Wirkung von Natriumcarbonat, bzw. -sulfat auf Keimlinge der Lupine durch Zusatz des gleichionigen Natriumchlorids ebenfalls erhöht wird. *W. H.*

J. O. Wakelin Barratt. Letale Konzentration von Säuren und Basen gegen „Paramoecium aurelia"[2]). — Vf. untersucht die Einw. von Säuren und Basen auf „Paramoecium aurelia". Es wird die Zeit festgestellt, in der verschiedene Konzz. der angewandten Lsgg. tödlich wirken. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur, 16 bis 18°, ausgeführt. Die Resultate werden tabellarisch zusammengestellt. Die schwächeren Säuren, wie Essigsäure, Milchsäure, wirken stärker giftig als die starken Mineralsäuren, ebenso ist Ammoniumhydroxyd und in noch höherem Grade Anilin wirksamer als die Alkalien und Erdalkalien. Vf. schließt aus der großen Verschiedenheit der $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Konz. bei gleicher toxischer Wirkung, daß es sich in diesem Falle nicht um einen hydrolytischen, sondern einen rein chemischen Vorgang handelt. *W. H.*

G. Barger. Eine mikroskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung[3]). — Die Methode beruht auf einem Vergleich der Dampf-

[1]) J. physic. Chemistry **8**, 131. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 100—104. — [3]) Ber. **37**, 1754—1758; Chem. Soc. J. **85**, 286—324; vgl. auch JB. f. 1903, S. 35.

drucke zweier Lsgg., von denen etwa 7 bikonkave linsenartige Tropfen alternierend in ein Kapillarrohr gebracht werden, das an beiden Enden zugeschmolzen, bzw. dicht verschlossen wird. Von den beiden Lsgg. mit gleichem Lösungsmittel enthält die eine einen Körper von bekanntem, die andere den von unbekanntem Mol. Gew. in bekannter g-Konz. gelöst; die erstere Lsg., die die Normalsubstanz enthält, dient als Vergleichslsg. Sie wird in ihrem Gehalte so lange variiert, bis man zwei nahezu gleich konz. Lsgg. der Normalsubstanz findet, zwischen deren Dampfdrucken der Dampfdruck der unbekannten Lsg. gelegen ist, zwischen deren Mol. Konzz. also auch die gesuchte Mol. Konz. liegen muß. Die Gleichheit, bzw. Verschiedenheit der Dampfdrucke erkennt man durch Beobachtung der Tropfengröße im Kapillarrohr unter dem Mikroskop. Solange die Dampfdrucke beider Lsgg. verschieden sind, wächst infolge isothermer Dest. der Tropfen mit geringerem Dampfdruck auf Kosten des anderen. Man variiert die Konz. der Normalsubstanz in der einen Lsg., bis eine Veränderung der Tropfengröße nicht mehr stattfindet; durch systematische Versuchsreihen kann dieser Punkt leicht aufgefunden werden. Vf. führt zwei Beispiele an: Normalsubstanz Rohrzucker ($M = 342$); Mol. Gew. von Traubenzucker gefunden zwischen 179 und 192 (theor. 180). — Normalsubstanz α-Naphtol ($M = 144$); Mol. Gew. von Salicylsäure gefunden zwischen 131 und 146 (theor. 138). *E. A.*

Wilhelm Vaubel. Über die Molekulargröße der Verbindungen im festen Zustande und die Beziehungen zwischen osmotischem Druck, Gefrierpunktsdepression und Siedepunktserhöhung [1]). — Vf. gibt eine neue Methode zur Mol. Gew.-Bestimmung im festen Zustande an, die sich von den Methoden von Traube und Longinescu prinzipiell unterscheidet. Nach Raoult sind die relativen Dampfdruckverminderungen von Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln gleich, wenn das Verhältnis der Anzahl der gelösten Moleküle zu der des Lösungsmittels gleich ist. Vf. leitet aus dieser Beziehung, die also aussagt, daß 1 Mol des Gelösten mit 1 Mol des Lösungsmittels je in Beziehung stehen muß, eine Berechnung des Assoziationsfaktors für den festen Zustand ab, die z. B. für Eis die Formel $(H_2O)_6$ ergibt. Es resultieren ferner folgende Hypothesen über das Wesen des osmotischen Druckes in verdünnten Lsgg.: 1. Beim Lösen eines Körpers in W. tritt der gelöste Körper in Wechselwirkung mit dem Komplex $(H_2O)_6$ derart, daß 1 Mol. H_2O ersetzt wird durch das Mol. des gelösten Körpers M. — 2. Das so aus dem Komplex $(H_2O)_6$ gelöste Mol. H_2O übt die Funktionen eines Dampfmol. aus. Es sucht sich also auszudehnen, wenn ihm die Möglichkeit einer größeren Raumerfüllung geboten wird, und bewirkt die Erscheinungen des osmotischen Druckes mit seinen Beziehungen zu Druck und Temperatur. Der osmotische Druck beträgt etwa 63 atm. *W. H.*

K. Prytz. Gefriertemperaturen von Lösungen als konstant verbleibende Temperaturen [2]). — Es wird zur Bestimmung der Gefriertemperatur eines beliebigen Stoffes als einer unbegrenzt lange konstant bleibenden Temperatur eine Methode angegeben, die darauf beruht,

[1]) J. pr. Chem. [2] 69, 545—559. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 729—732.

daß in einem Dewarschen Vakuumgefäß Lsg. und Eis unter solchen Verhältnissen zusammengebracht werden, daß beide genau die gleiche Temperatur haben und diese sich der Gefrierpunktstemperatur von oben her nähert. In den mit Eis gefüllten Vakuumbecher wird eine das Thermometer umschließende, mit vielen eng anliegenden Windungen versehene Spirale eingesenkt, die unten eine Öffnung hat. Durch diese wird die zu untersuchende Lsg., die durch Kochsalz und Eis schon auf die ungefähre Gefriertemperatur vorgekühlt ist, auf das im Vakuumgefäß befindliche Eis schnell abtropfen gelassen. Nach etwa 15 Minuten nach Beginn der Zuströmung wird die Temperatur konstant. Auf diese Weise werden die bei den bisher üblichen Überkaltungsmethoden notwendigen rechnerischen Korrekturen vermieden. Die Methode ist auch für größere Depressionen tauglich und wurde mit Erfolg bis zu einem Gefrierpunkt von — 2° angewendet. *E. A.*

S. W. Young und W. H. Sloan. Eine Modifikation der Gefrierpunktsmethode [1]). — Die *Molekulargewichtsbestimmung* nach der Gefrierpunktsmethode wird gewöhnlich in der Weise ausgeführt, daß man die Lsg. zuerst unterkühlt und sodann Eis sich ausscheiden läßt. Der höchste Stand, den das Thermometer erreicht, ist der Gefrierpunkt. Die Methode der Vff. besteht darin, daß die Lsg. durch Eis unter kräftigem Rühren abgekühlt wird; die niedrigste Temperatur, welche das Thermometer angibt, entspricht jetzt dem Smp. der Lsg. Eine Analyse der Lsg., welche nach dem Verfahren von Richards [2]), der dasselbe Prinzip angewandt hat, erforderlich ist, wird vermieden. Durch insgesamt 3 Wägungen ermittelt man das Gew. des Lösungsmittels und der gelösten Substanz. Die Methode ist das genaue Gegenstück zu der Landsbergerschen Siedepunktsmethode. Nach einer ausführlichen Beschreibung der Apparatur und Methodik werden einige mit Rohrzucker, K Cl und Na Cl ausgeführte Bestimmungen mitgeteilt. Die erhaltenen Resultate sind durchweg niedriger als die von Jones, Abegg, Richards und Raoult, jedoch meist viel gleichmäßiger. Vff. hoffen, die noch vorhandenen Fehlerquellen der Methode zu beseitigen. *E. S.*

Gust. Walther. Eine Modifikation des neuen Beckmannschen Siedeapparates für Heizung mit strömendem Dampf [3]). — Der App. ist eine Kombination des Beckmannschen [4]) mit dem Mc Coyschen [5]) Siedeapp., nur wird das Lösungsmittel, das bei Mc Coy als Dampf weggeht, in den Siedemantel zurückgeführt, unter Vermeidung großer Schmelzstellen und Schliffe und unter Anwendung von Asbestpapierdichtungen an Stelle von Kork und Kautschuk. Der App. besteht aus einem mit einer mm-Teilung zur Ablesung des Vol. des Lösungsmittels versehenen Siederohr, dem Siedemantel und dem Kühler. Je nach der Stellung des letzteren fließt die Kondensationsfl. entweder direkt in das Siederohr oder in den Siedemantel. Siederohr und Siedemantel kommunizieren mittels eines Dampfrohres, welches in das Siederohr eingeschmolzen ist. Die Art der Einführung der Substanz, des Thermo-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 913—922. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 563; JB. f. 1903, S. 41. — [3]) Ber. **37**, 78—82. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **40**, 129. — [5]) H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbb., S. 276. Berlin, Springer, 1903.

meters und die Konstruktion des Rückflußkühlers sind dem Beckmannschen App. entnommen. Ein Zurücksteigen der Fl. vom Siederohr in den Siedemantel kann nach Belieben verhindert oder herbeigeführt werden. Das Siederohr wird entweder ein für allemal bei herausgezogenem oder aber bei eingesetztem Thermometer geeicht; in letzterem Falle muß die Eichung jedesmal wiederholt werden, wegen Veränderung des Thermometerstandes beim Einsetzen. Als Lösungsmittel genügen im Maximum 35 ccm. *E. A.*

J. F. Eykman. Über einen Siedeapparat[1]. — Vf. beschreibt einen von ihm konstruierten Siedeapp., der auf dem von Sakurai zuerst angewandten Prinzip basiert, die Lsg. durch einen Dampfstrom des reinen Lösungsmittels zu erhitzen. Es werden sodann einige Siedepunktsmessungen mitgeteilt, welche die Brauchbarkeit des App. beweisen. *E. S.*

A. Smits. Apparat zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung[2]. — Der App., der dem Beckmannschen[3] ähnlich und dazu bestimmt ist, das Lösungsmittel wieder zurückzugewinnen, besteht aus Kochgefäß und Dampfentwickler, in den ersteres eingeschliffen ist. Aus dem Dampfentwickler tritt der Dampf durch ein vom Schliff bis auf den Boden des Kochgefäßes reichendes Rohr in das Kochgefäß, in welches das Thermometer durch ein Schliffstück mittels Asbestpapier eingesetzt ist. Das Kochgefäß trägt eine cm-Teilung, an der die Höhe der Fl. über der Thermometerkugel abgelesen werden kann, von der der Sdp. abhängt. Durch passende Bohrungen und Verbindungen kann das Kochgefäß bei geeigneter Stellung auch mit der Atmosphäre kommunizieren. Der Sdp. bleibt bei Lsgg. einige Minuten konstant; ist die Hälfte dieser durch einen Vorversuch zu ermittelnden Zeit der Konstanz des Thermometers verstrichen, so wird Temperatur und Fl.-Stand abgelesen. *E. A.*

Felice Garelli und Pietro Falciola. Kryoskopische Untersuchungen über Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten[4]. — Auch Gase erniedrigen den Smp. von Fll. Vff. untersuchen Lsgg. von H_2S und CO_2 in W. und CO_2 und Acetylen in Bzl. In allen Fällen ergibt sich normales Mol.Gew. Aus der maximalen Erniedrigung des Smp. läßt sich die Konz. des gelösten Gases berechnen. Die so erhaltenen Absorptionskoëffizienten stimmen mit den direkt beobachteten gut überein. *W. H.*

C. Marie. Ebullioskopische Untersuchungen an Mischungen flüchtiger Flüssigkeiten[5]. — Die Theorie der Sdp.-Erhöhung einer Lsg. einer nicht flüchtigen Substanz in zwei flüchtigen Lösungsmitteln wurde von Nernst[6] entwickelt, der hierfür die Formel aufstellte:

$$\frac{1}{K_m} = \left(\frac{1}{K_1}\frac{q}{100} + \frac{1}{K_2}\frac{100-q}{100}\right),$$

wenn K_1, K_2 und K_m die ebullioskopischen Konstanten der Komponenten und der Mischung und q, bzw. $100-q$ die relativen Gewichtsmengen

[1] J. chim. phys. (Guye) 2, 47—51; vgl. auch JB. f. 1903, S. 38. — [2] Chem. Weekblad 1, 469—474; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1357. — [3] Zeitschr. physik. Chem. 40, 129 (1902). — [4] Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 110—117; Gazz. chim. ital. 34, II, 1—12. — [5] Compt. rend. 139, 595—597. — [6] Zeitschr. physik. Chem. 11, 1; JB. f. 1893, S. 73.

bezeichnen. Einige von Roloff [1]) an Mischungen von W., Essigsäure, Benzin und Chlf. ausgeführte Versuche schienen diese Formel zu bestätigen. Vf. fand hingegen bei Lsgg. von Resorcin in einem Gemische von W. und A. keine Übereinstimmung mit der Theorie. Bei verschiedenen Mischungsverhältnissen waren die ebullioskopischen Konstanten K_m 10,36, 12,13, 15,99, 22,05 statt 9,36, 7,39, 6,80, 6,36. Vf. prüft die bei der Ableitung obiger Formeln gemachten Annahmen, nämlich: 1. die Anwendung der Gasgesetze, 2. die Vernachlässigung des Fl.-Vol. gegenüber dem Dampfvol. in der Clausiusschen Gleichung, 3. die Vernachlässigung der Mischungswärme gegenüber der Verdampfungswärme, 4. Proportionalität zwischen Dampftension jedes Lösungsmittels und der Dampfdruckerniedrigung, hervorgerufen durch den in der Mischung gelösten Körper. Eine Diskussion dieser Annahmen zeigt, daß die beobachteten Abweichungen wahrscheinlich durch 2. und 3. bedingt sind. Nähere Versuche werden darüber Aufschluß geben. — Besonderes Interesse erweckt der Fall, daß der in der Mischung gelöste Körper nur in einer der Komponenten l. ist. Von diesem Gesichtspunkte studierte der Vf. die ebullioskopischen Verhältnisse an W.-A.-Gemischen, in denen der Reihe nach Benzophenon, Acetophenon, Naphtylamin, Phenylbenzoat, Alanin und Asparagin gelöst waren, Körper, von denen die ersten vier nur in A., die letzten zwei nur in W. l. sind. In der ersten Gruppe entsprach (insbesondere bei Benzophenon) die Sdp.-Erhöhung der tatsächlichen Konz. in A., indem die Konstante gleich der für reinen A. gültigen gefunden wurde. Bei den Stoffen hingegen, die nur in W. und nicht in A. l. sind, wurde für den Sdp. des gemischten Lösungsmittels nicht nur nicht die gleiche Beziehung gefunden, sondern unter den gleichen Voraussetzungen, also bei bloßer Berücksichtigung der Konz. in W., sogar eine Erniedrigung des Sdp. bis zu Beträgen von 1°. *E. A.*

L. C. de Coppet. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch einige sehr konzentrierte Salzlösungen [2]). — Bei manchen Salzen — K_2CO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $NaCl$, usw. — ist ein Minimum der mol. Gefrierpunktserniedrigung beobachtet worden, während bei anderen — NH_4NO_3, $Sr(NO_3)_2$, Na_2CO_3, usw. — mit zunehmender Konz. eine stetige Abnahme der mol. Erniedrigung stattfindet. Bezeichnet man mit n die Anzahl Mol. des gelösten Stoffes, mit N die des Lösungsmittels und mit Δ die Gefrierpunktserniedrigung der Lsg., so ist $\Delta = \frac{n}{N} \times Konst.$ Eine Dissoziation der gelösten Körper vergrößert n, Hydratbildung verkleinert N, Polymerisation verringert sowohl n als N. Von diesen Umständen hängt es ab, ob die mol. Gefrierpunktserniedrigung wächst, abnimmt oder konstant bleibt. *E. S.*

Guinchant und Chrétien. Kryoskopische Studien von Lösungen in Schwefelantimon [3]). — Die Erhitzung auf den Smp. geschah mit Hilfe des elektrischen Ofens. Das Schwefelantimon wurde synthetisch aus reinem Sb und S dargestellt; es zeigte ebenso wie das gefällte Sulfid einen Smp. von 540°. Das Sulfid und der zu lösende Körper wurden gleichzeitig eingeschmolzen, während durch den elektrischen

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **11**, 7; JB. f. 1893, S. 73. — [2]) J. physic. Chemistry **8**, 531—538. — [3]) Compt. rend. **138**, 1269—1272.

Ofen ein trockener Strom CO_2 geleitet wurde. Als Rührer diente das vor Angriff hinreichend geschützte Thermoelement. Schwefelsilber (Mol. Gew. = 248) erniedrigt, in 100 g Sb_2S_3 gelöst, den Smp. des Lösungsmittels pro 1 g gelöster Substanz um 3,2°, Schwefelblei (Mol.-Gew. = 239) um 3,3°; dies gibt im ersten Falle eine kryosk. Konstante von 793,6, im zweiten Falle von 788,7; Mittel: 790. Hieraus berechnet sich nach der bekannten van 't Hoffschen Gleichung die Schmelzwärme zu 16,7 Cal. Experimentell wurde durch Bestimmung der Wärmezufuhr, welche nötig ist, um Sb_2S_3 von 20° auf Temperaturen über und unter seinen Smp. zu erwärmen, bei passender Extrapolation die Schmelzwärme zu 17,5 Cal. gefunden. Beide Zahlen stimmen genügend überein, wenn man bedenkt, daß ein Bestimmungsfehler von nur 1 Proz. eine Variation der Schmelzwärme um 1 Cal. verursacht. Die auf diese Weise gleichzeitig gefundenen spez. Wärmen betragen bei 500° (Sb_2S_3 fest) 0,220, bei 582° (Sb_2S_3 flüssig) 0,263 Cal. Für in Sb_2S_3 gelöstes Sb berechnet sich aus der bezüglichen Smp.-Erniedrigung und unter Zugrundelegung der obigen kryosk. Konstante das Mol. Gew. 113 statt 120. Unter der Annahme, daß sich in Lsg. auch wirklich metallisches Sb vorfindet, ist hieraus zu schließen, daß dieses in monomolekularem Zustande gelöst ist. Allerdings könnte bei der Auflösung auch die Reaktion $Sb + Sb_2S_3 = Sb_3S_3$ vor sich gehen; hiernach würde sich das Mol. Gew. zu 439 (anstatt Sb_3S_3 = 456) berechnen. Über die Konstitution der Lsg. von Sb in Sb_2S_3 läßt sich also auf kryosk. Wege allein keine Entscheidung erbringen. *E. A.*

Robertson. Studien über vergleichende Kryoskopie. II. Teil. Die Lösungen aromatischer Säuren in Phenol [1]). — Substitutionen in o-Stellung zur Carboxylgruppe erniedrigen den Assoziationsgrad, am wenigsten die leichteren Gruppen (OH, CH_3), am meisten die schwereren (Cl, Br, NO_2). So hat Benzoësäure den Assoziationsgrad 23, o-Oxybenzoësäure 19, o-Nitrobenzoësäure 6. Bei den di-ortho-substituierten Säuren ist fast gar keine Assoziation mehr nachzuweisen, gleichgültig, ob die substituierenden Atome oder Atomgruppen leicht oder schwer sind. Interessant ist, daß diese di-ortho-substituierten Säuren, wie Viktor Meyer gezeigt hat, sehr schwer oder gar nicht zu verestern sind. Ganz allgemein zeigen die am schwersten zu veresternden aromatischen Säuren den kleinsten Assoziationsgrad. In m-Stellung übt die Methylgruppe keinen Einfluß aus, wohl aber die Nitrogruppe. Der Eintritt der Amidogruppe in o-Stellung erhöht den Assoziationsgrad nur wenig, sehr beträchtlich dagegen in p-Stellung, was von sekundären Vorgängen herrührt (die Carboxylgruppe der einen Mol. vereinigt sich mit der Amidogruppe der anderen). — Die zweibasischen aromatischen Säuren sind in Phenol nur sehr wenig l., ebenso die Oxysäuren, während die o- und m-Nitrobenzoësäuren, sowie die Aminosäuren und ihre Derivate verhältnismäßig große Löslichkeit zeigen. *E. S.*

G. Bruni und M. Padoa. Über Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Körper als kryoskopische Lösungsmittel und ihren Kristallisationskonstanten [2]). — Bereits im JB. f. 1903 [3]) referiert. *W. H.*

---

[1]) Chem. Soc. J. **74**, 1617—1622. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 105—128. — [3]) S. 42 f.

Hans Schröder. Einige Ergebnisse der Kryoskopie für die Medizin [1]). — Der Gefrierpunkt des menschlichen *Blutes* liegt durchschnittlich bei — 0,56°; das Blut der Tiere zeigt weder die Konstanz der Gefrierpunktserniedrigung des menschlichen Blutes, noch eine durchschnittliche Übereinstimmung mit dessen Werten. Bei niederen wirbellosen Tieren ist das Blut mit dem Seewasser, das eine Depression von 2,29° hat, ungefähr isotonisch. Auf je höherer Entwickelungsstufe das Tier steht, desto mehr hat es die Fähigkeit, die Zus. seiner Körperflüssigkeit dem nivellierenden Einflusse seiner Umgebung zu entziehen. Die Konstanz des Gefrierpunktes des menschlichen Blutes, die sich mit großer Präzision einstellt, wird namentlich durch die Nieren geregelt, deren Erkrankung wieder ihrerseits durch Gefrierpunktsanomalie ihrer Absonderung erkannt werden kann. Hier hat speziell die Chirurgie Fortschritte zu verzeichnen, die sie in erster Linie dem Ausbau der kryosk. Forschungen verdankt. Die Kryoskopie des Magens ergab das Resultat, daß er blutisotonische und bluthypertonische Lsgg. bluthypotonisch zu machen sucht, um auf diese Weise die Ingesta für die Resorption durch den Darm besonders geeignet zu machen. Während der Schwangerschaft ist die mol. Konz. des Blutes unter der normalen, was vielleicht mit dem erhöhten Sauerstoffgehalte des Blutes zusammenhängt. Auch über die physiologischen Prozesse der Ernährung des Kindes im Mutterleibe hat die Kryoskopie wichtige Aufschlüsse gegeben. Es fließt ein permanenter Salzstrom von der Mutter zum Kinde hinüber, und dieses verbraucht den Überschuß zur Nahrung und zum Wachstum. Bei ertränkten Tieren ist das Blut der linken Herzhälfte verdünnter als das der rechten; bei ertrunkenen Menschen ist dies nicht ausnahmslos der Fall, wohl aber läßt sich mit Sicherheit auf Tod durch Ertrinken schließen, wenn die genannte Erscheinung konstatierbar ist. *E. A.*

Dreser. Die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsbestimmung des Harns in einigen pharmakologischen Ergebnissen [2]). — Während das Blut seine Gefrierpunktsdepression mit großer Konstanz auf — 0,56° einstellt, schwankt die Gefrierpunktserniedrigung des *Harns* zwischen weiten Grenzen. Die Funktion der Nieren besteht großenteils in einer Wasserregulierung in unserem Organismus, und indem sie dem Blute, um dessen Zus. auszugleichen, nötigenfalls bald W. entziehen, bald W. zuführen, leisten sie osmotische Arbeit. Unter der durch Tierversuche gewonnenen Annahme, daß der Niere in der Minute 112 mal soviel Blut als Harn entströmt, läßt sich berechnen, daß z. B. bei Erzeugung von 200 ccm Nachtharn mit dem Gefrierpunkte — 2,3° die osmotische Arbeit in mechanischem Maße 37 kgm beträgt. Diuretica, wie die Purinderivate (Coffeïn, Theobromin, Theocin), wirken nicht nur durch Entfernung des W. aus den Geweben Wassersüchtiger, sondern auch durch Hinausbeförderung der Blutsalze, die das 100 bis 110 fache ihres Gew. an W. osmotisch gebunden halten. Daß Diuretica in der Tat in der geschilderten Weise funktionieren, konnte durch Gefrierpunktsbestimmungen, die die Gesamtsumme der im Harn osmotisch wirksamen Bestandteile angeben, und durch Leitfähigkeitsmessungen, die den Salzgehalt des

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 649—656. — [2]) Daselbst, S. 656—659.

Harns erkennen lassen, bestätigt werden. Es sind klinische Fälle von Wassersucht bekannt, bei denen der Krankheits- und Heilungsverlauf den theoretischen Erwartungen voll entsprach. *E. A.*

Hans Jahn. Über die Erniedrigung des Gefrierpunktes in den verdünnten Auflösungen stark dissoziierter Elektrolyte[1]). — In einer Reihe von Präzisionsmessungen hat Vf. Gefrierpunktserniedrigungen in verschieden konz. Lsgg. der Alkalihalogenide (LiCl, NaCl, KCl, CsCl, KBr, NaBr) bestimmt und für die einzelnen Salze die Messungsergebnisse in empirischen Formeln zusammengefaßt. Mit Hilfe dieser Formeln hat Vf. seine Resultate mit denen anderer Forscher vergleichen und eine sehr befriedigende Übereinstimmung konstatieren können. Der aus den Gefrierpunktsbestimmungen ermittelte Dissoziationsgrad stimmt mit dem aus der Leitfähigkeit berechneten für KCl und NaCl gut überein, für LiCl ergibt das Leitvermögen kleinere, für CsCl und KBr größere Ionenkonz. als die Gefrierpunktserniedrigung. Die nach dem einfachen van 't Hoffschen Gesetz berechneten Ionenkonzz. gehorchen jedoch nicht der Gleichung für die Dissoziationsisotherme: $\frac{n_1^2}{N - n_1} = konst.$ ($N =$ die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von Salzmolekeln, n_1: die in derselben Wassermenge aufgelöste Anzahl von Grammionen.) Für sehr verd. NaCl-Lsgg. werden die $\frac{n_1^2}{N - n_1}$-Werte konstant (0,160), wenn für $\mu\infty$ $\left(n_1 = \frac{\mu}{\mu\infty}\right)$ statt 108,10 der Wert 106,85 gesetzt wird. Zu fast derselben Dissoziationskonstante führen die vom Vf. abgeleiteten erweiterten Gesetze für die Gefrierpunktserniedrigung, sowie für die Dissoziationsisotherme für die konz. Lsgg. Die aus der Gleichung: $\frac{n_1^2}{N - n_1} = 0{,}167$ berechneten Ionenkonzz. stimmen überein mit denjenigen, welche aus den elektromotorischen Kräften von aus Kochsalzlsgg. zusammengestellten Konzentrationselementen mit Hilfe der von Jahn erweiterten Nernstschen Formel sich ergaben. Aus den bekannten Ionenkonzz. lassen sich nun nach der Formel: $u = 1{,}0354 \cdot \frac{K \times \omega}{n_1} \times 10^{-2}$ die denselben Konzz. entsprechenden Beweglichkeiten des Natriumions ableiten, wenn man mit K das spez. Leitvermögen der betreffenden Lsg. bezeichnet und für die Überführungszahl ω den Wert 0,396 einsetzt. Es ergibt sich das Resultat, daß man, um auch für stark dissoziierte Elektrolyte die Übereinstimmung der Folgerungen der Dissoziationstheorie mit den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik herzustellen, eine Zunahme der Ionenbeweglichkeit mit steigender Konz. der Lsg., in der sie sich bewegen, annehmen muß. KCl hat die Dissoziationskonstante 0,190, ist also etwas stärker dissoziiert als NaCl. Auch für die übrigen oben erwähnten Halogenalkalien hat Vf. die Dissoziationskonstanten, sowie die Beweglichkeiten der Alkaliionen in den verschieden konz. Lsgg. ermittelt. Die Wechselwirkungen sowohl zwischen den Ionen und den elektrisch neutralen Molekeln als auch zwischen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 129—168.

den freien Ionen ist um so geringer, je größer die Beweglichkeit der Ionen ist. *E. S.*

James Walker. Theorie der amphoteren Elektrolyte[1]). — Vf. gibt eine ausführliche Theorie der amphoteren Elektrolyte vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes und der elektrolytischen Dissoziation. Nachdem H˙ und OH′ abgespalten sind, kann sich der amphotere Rest in sich selbst oder gegen ein zweites Mol. sättigen, wodurch isomere Formen entstehen. Da diese aber in unveränderlichem Verhältnis bleiben müssen, brauchen sie bei der Rechnung nicht unterschieden zu werden. Ein amphoterer Elektrolyt HXOH bildet die Ionen H˙, OH′, HX˙, XOH′ und außerdem das Anhydrid X. Vf. zeigt, daß sich die Konzz. der verschiedenen Bestandteile berechnen lassen, wenn die Konz. der nicht dissoziierten Verb., die K des W. und die saure und basische K des amphoteren Stoffs bekannt sind. Das Leitvermögen kann kein Maß für die H˙-Ionen sein, denn die oft in großer Konz. vorhandenen Ionen HX˙ beteiligen sich gemäß ihrer Beweglichkeit an der Leitfähigkeit; deshalb kann auch die aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmte K nicht konstant sein. Die H˙-Ionenkonz. läßt sich am leichtesten aus katalytischen Rkk. ermitteln. Sind saure und basische KK gleich, so muß die Lsg. gleichviel H˙ und OH′ enthalten, d. h. neutral sein. Aus den Leitfähigkeitsmessungen von Ostwald und Winkelblech[2]) an den drei Amidobenzoësäuren ergibt sich eine Zunahme der nach der Ostwaldschen Formel berechneten K. Ostwald erklärte dies durch Bildung von Doppelmoll., doch ist diese Erklärung unnötig. Aus den berechneten Konzz. und aus gewissen Annahmen über die Beweglichkeit der vorhandenen Ionen berechnet Vf. die Leitfähigkeit von den 3 Amidosäuren (o-, p- und m-) und findet bei den ersten beiden eine vorzügliche Übereinstimmung dieser berechneten Werte mit den beobachteten. *H. D.*

Ad. Vandenberghe. Beitrag zum Studium der Dissoziation gelöster Stoffe[3]). — Vf. studiert die Dissoziation des assoziierten *Önanthaldehyds* mit steigender Temperatur, indem er das Mol. Gew. der Verb. in Acetophenon kryoskopisch (Smp. = 18°), in Aceton ebullioskopisch (Sdp. = 56°), ebenso in Diäthylketon (Sdp. = 102°) bestimmt. Das Mol. Gew. nimmt mit steigender Temperatur ab, es tritt also eine Spaltung in einfachere Moll. ein, wie zu erwarten war. Die Versuche wurden teils mit dem sirupösen, teils mit kristallisiertem polymeren Önanthaldehyd durchgeführt. Die kryoskopische Konstante für *Acetophenon* wurde mittels Benzoësäure, Salicylsäure und Naphtalin zu K = 47,9 bestimmt. *W. H.*

Harry C. Jones (nach Versuchen von Grantland Murray). Beeinflussung der Assoziation eines assoziierten Lösungsmittels durch ein zweites assoziiertes Lösungsmittel[4]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[5]). *E. A.*

J. Livingstone, R. Morgan und W. Kanolt. Über die Verbindung der Lösungsmittel mit den Ionen[6]). — Bei der Elektrolyse von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 82—94; Lond. R. Soc. Proc. 73, 155—165. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 36, 546 (1901). — [3]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 821—832; vgl. JB. f. 1903, S. 41. — [4]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 105—112. — [5]) JB. f. 1903, S. 45 f. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 635—637; Zeitschr. physik. Chem. 48, 365—367.

$AgNO_3$ in einer Mischung von Pyridin mit W. wandert das Pyridin zur Kathode, bei Lsgg. von $CuNO_3$ und H_2O in A. wandert das W. zur Kathode. Es haben sich also Pyridin und W. an die Kationen angelagert. Unter der Annahme, daß eine solche Anlagerung auch im reinen Lösungsmittel stattfindet, gibt das Massenwirkungsgesetz folgende interessante Folgerungen: 1. Die komplexen Ionen werden von nur je einem der einfachen Ionen gebildet, keines kondensiert sich: Wenn MA das Salz und S das Lösungsmittel ist, so haben wir: $MA + (x + y + z)S = (M.xS)^{\cdot} + (A.yS)' + zS$. Wenn C_S die Konz. (in Mol. pro Liter) der undissoziierten Substanz, und C_i diejenige der Ionen ist, so haben wir unter der Annahme, daß x und y im Vergleich zu z klein sind: $\frac{C_i^2}{C_S} = konst.$, d. h. Ostwalds Verdünnungsgesetz, wie wenn wir gar keine Verb. gehabt hätten. 2. Zwei Ionen derselben Art verbinden sich mit dem Lösungsmittel zu einem komplexen Ion, d. h. eines kondensiert sich, das andere nicht: $2MA + (x + 2y + z)S = (M_2.xS)^{\cdot\cdot} + 2(A.yS)' + zS$, wobei $y = 0$ sein kann oder nicht. Wir haben dann $\frac{C_i(2C_i)^2}{Cs^2} = 4\frac{C_i^3}{Cs^2} = konst.$, d. h. van 't Hoffs Form von Rudolphis empirischem Verdünnungsgesetz, welches für starke Elektrolyte gilt, aber noch nicht befriedigend theoretisch abgeleitet werden konnte. 3. Beide Ionen kondensieren sich: Wenn M zweiwertig ist, so ist: $2MA_2 + (x + 2y + z)S = (M_2xS)^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2(A_2.yS)'' + zS$, und wir haben wieder die van 't Hoffsche Form wie bei 2. Der Wert von n in dem allgemeinen Verdünnungsgesetz: $\frac{C_i^n}{Cs} = konst.$, hängt von den Verbb. der Ionen ab, die in der Lsg. sind. Die Veränderlichkeit von n bei einzelnen Substanzen rührt wahrscheinlich von der weiteren Dissoziation der komplexen Ionen her, oder von komplexen Ionen anderer Art, oder bei konz. Lsgg. von der Änderung in der Menge des wirksamen Lösungsmittels; auch die Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen dürfte damit zusammenhängen. Vff. weisen besonders darauf hin, daß dies nur eine Erweiterung der Ionentheorie, ohne Einfluß auf das Wesen derselben ist. *H. D.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Über die Natur konzentrierter Lösungen von Elektrolyten. Hydrate in Lösung [1]). — Vff. setzen ihre früheren Untersuchungen [2]) fort. Bestimmt werden die Gefrierpunktserniedrigungen, elektrischen Leitvermögen und Brechungsexponenten wäss. Lsgg. der Chloride, Sulfate, Nitrate von Mn, Ni, Co, Cu, Al, der alkoh. Lsgg. von KJ, NaJ, CaJ_2, NH_4J, $NaBr$. Die früher beobachteten Erscheinungen finden sich auch hier fast ausnahmslos wieder. Nur $Al_2(SO_4)_3$ zeigt kein Minimum. Die Kurven des Leitvermögens und Brechungsexponenten zeigen kein Minimum. Zwischen der Tendenz, im festen Zustande W. zu binden, und dem Grade der Hydratbildung in Lsg. besteht deutliche Beziehung. Substanzen, welche

---

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 303—359. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 244; JB. f. 1903, S. 46.

wasserfrei kristallisieren, zeigen verhältnismäßig schwache Gefrierpunktserniedrigung. In einigen Fällen wurde eine Berechnung der Zus. der Hydrate ausgeführt. Das Minimum der Erniedrigung entspricht derjenigen Konz., in welcher die Zunahme der Hydratbildung der Abnahme des Dissoziationsgrades das Gleichgewicht hält. *Ba.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Über das Vorhandensein von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen von Elektrolyten [1]). — Bei Abschluß dieser Arbeit hatten Vff. 68 Elektrolyte untersucht. Mit Ausnahme einiger Sulfate, welche sich polymerisieren, geben alle eine zu große Gefrierpunktserniedrigung. Die meisten zeigen in der Kurve ein Minimum. Ähnlich verhalten sich die Siedepunktserhöhungen, doch liegt hier das Minimum bei höheren Konzz., der Erwartung entsprechend, daß die Stabilität der Hydrate bei höherer Temperatur geringer ist. Die Beziehung, daß bei verwandten Gruppen die Neigung zur Hydratbildung in Lsg. Hand in Hand geht mit der Tendenz zur Hydratbildung in festem Zustande, wird weitgehend bestätigt. Die Zus. der Hydrate wird berechnet. $\mu\infty$ erhalten Vff. aus μ_v und α, welches aus der Gefrierpunktserniedrigung einer verd. Lsg. berechnet wurde. Vff. hoffen, daß nach Berücksichtigung ihrer Ergebnisse und Anwendung von Faktoren, die denen der van der Waalsschen Gleichung entsprechen, die Gasgesetze sich auch für konz. Lsgg. gültig erweisen werden. *Ba.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Die Existenz von Alkoholaten in Lösungen gewisser Elektrolyte in Alkohol [2]). — Vff. bestimmen die Siedepunktserhöhungen alkoh. Lsgg. von $LiCl$, $LiNO_3$, $Ca(NO_3)_2$. Die mol. Erhöhung ist bei $LiCl$, $LiNO_3$ in allen Konzz., bei $Ca(NO_3)_2$ nur in geringen Konzz. größer, als nach dem Dissoziationsgrade erwartet werden mußte. Vff. schließen hieraus, daß der gelöste Stoff sich mit dem A. verbindet. *Ba.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Die Existenz von Hydraten in Lösungen gewisser Nichtelektrolyte und die Nichtexistenz von Hydraten in Lösungen organischer Säuren [3]). — Vff. setzen ihre Gefrierpunktsbestimmungen fort, und zwar an folgenden Substanzen in wäss. Lsg.: Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Propylalkohol, Aceton, Acetamid, Harnstoff, Chloralhydrat, Glycerin, Glucose, Fructose, Mannit, Lactose, Rohrzucker, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure. Von den 13 Nichtelektrolyten zeigt nur Glycerin ausgesprochene Hydratation in Lsg. Bei wenigen anderen ist Andeutung einer Verb. mit W. vorhanden. Eine größere Zahl derselben neigt zur Polymerisation. Die untersuchten organischen Säuren zeigen keine Tendenz zur Hydratisierung, einige unter ihnen neigen zur Polymerisation. *Ba.*

Harry C. Jones und Frederick H. Getman. Über die Existenz von Hydraten in konzentrierten wässerigen Lösungen der Elektrolyte und einiger Nichtelektolyte [4]). — Vff. geben einen kurzen Überblick über die Resultate ihrer ausführlichen, das gleiche Thema behandelnden Arbeiten. *Ba.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 385—455. — [2]) Amer. Chem. J. **32**, 338—342. — [3]) Daselbst, S. 308—338. — [4]) Ber. **37**, 1511—1516; Chem. News **89**, 157—158.

Wilhelm Biltz. Über Hydrate in wässerigen Lösungen [1]). — Der Vf., welcher selbst eine von Jones' Anschauungen abweichende Hydrattheorie aufgestellt hat, vertritt die Ansicht, daß die Theorien von Jones teils nicht neu, teils nicht zutreffend seien. Besonders wendet er sich gegen Jones' dem Massenwirkungsgesetz widersprechende Annahme, daß die Hydrate nur in konz. Lsgg. existieren, und gegen die Berechnung der Hydratation, welche die Einschränkungen des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes nicht berücksichtigt. *Ba.*

G. Bruni und A. Manuelli. Über den Molekularzustand von wasserfreien und hydratisierten Metallsalzen in organischen Lösungsmitteln [2]). — Das Mangan-, Kobalt-, Nickel- und Kupferchlorid werden einmal in wasserfreiem Zustande, ein zweites Mal mit Kristallwasser der kryoskopischen Methode unterworfen. Die Lösungsmittel waren das nicht dissoziierende Urethan und das stark ionisierende Acetamid. In den Urethanlsgg. bleibt ein Teil des Kristallwassers mit den Salzen verbunden. In Acetamid, in dem Vff. wegen seiner von Walden [3]) gefundenen hohen D. C. ein großes Ionisierungsvermögen vermuteten, sind KJ vollständig, die oben genannten wasserfreien Salze sehr weitgehend dissoziiert. Aus den Gefrierpunktsbestimmungen der kristallwasserhaltigen Salze ergab sich, daß sie in diesem Lösungsmittel das Wasser vollständig abspalten. *Fu.*

Albert Colson. Über die Konstitution gelöster Salze [4]). — Wenn dem gelösten Zinksulfat die Formel $ZnSO_4$ zukäme, müßte man mit geeigneten Fällungsmitteln ein Hydroxyd der Zus. $Zn(OH)_2$ erhalten können; die Fällung von Zinksulfatlsg. mit $Ba(OH)_2$ geht indessen nicht nach der einfachen Gleichung $ZnSO_4 + Ba(OH)_2 = Zn(OH)_2 + BaSO_4$ vor sich. Auch bei Fällung mit Pottasche erhält man nur schwierig ein schwefelsäurefreies Prod. Zinkvitriol, Kupfervitriol reagieren wie schwache Säuren; ersteres vermag z. B. sein eigenes Hydrat zu lösen. Der Formel $ZnSO_4, H_2O$, die von Graham acceptiert wurde, ist die Schreibweise $H.SO_4.Zn.OH$ vorzuziehen, da dieselbe zum Ausdruck bringt, daß die Schwefelsäure hier nur teilweise abgesättigt ist. Indessen ist auch diese Formel noch zu $HSO_4–Zn–O–Zn–SO_4H$ zu verdoppeln, da die Gefrierpunktserniedrigung einer mit ZnO neutralisierten H_2SO_4 genau halb so groß ist als die der freien Säure. Dieser saure Charakter gelöster Salze erklärt die Schwierigkeit, bei der Analyse reine Niederschläge, frei von zugesetztem Fällungsmittel, zu erhalten. Fällungen in saurer Lsg. und Auswaschen mit siedendem W. haben keinen anderen Zweck, als komplexe Verbb. zu zerstören, die selbst wieder bedingt sind durch die komplexe Konstitution der Salze in wäss. Lsg. — Auch andere physikalische Erscheinungen, Ionenwanderung, die Mißstände bei der Elektrolyse von reinem Zn-, Fe-, Ni-Sulfat usw., scheinen mit der Konstitution gelöster Salze in engem Zusammenhange zu stehen. *E. A.*

R. Abegg. (Nach einer Untersuchung von St. Labendzinski.) Zur Kenntnis der Konstitution von Salzlösungen [5]). — Ein Mittel, den

---

[1]) Ber. **37**, 3036—3042. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 601—604. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **46**, 103; JB. f. 1903, S. 1155. — [4]) Compt. rend. **139**, 199—201. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 77—81.

Betrag der Komplexbildung in Salzlsgg. zu bestimmen, bietet die Nernstsche Potentialformel, da diese bei Messung der EMK zwischen Metall und Metallsalzlsg. nur Aufschluß gibt über die Konz. der *einfachen* Ionen, gewissermaßen also ein spez. Reagens für diese Konz. darstellt. Kombiniert mit der Ermittelung der Leitfähigkeit einer Metallsalzlsg., die ein ungefähres Maß für die Konz. aller Ionen liefert, vermag also diese Methode einen Einblick zu gewähren in die Konstitution wäss. Lsgg. Derartige Messungen an Zn-, Cd-, Fe-, Co-, Ni-, Pb-, Cu-Nitraten, -Chloriden, -Sulfaten und -Acetaten ergaben, daß die Schwermetalle in Lsg. zu erheblichem Betrage komplex sind, und zwar nimmt in Übereinstimmung mit der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie die Komplexbildung in der Reihenfolge der Nitrate, Chloride, Sulfate und Acetate zu und wächst rascher zwischen 0,01 und 0,1 als zwischen 0,1 und 1 Normalität, wobei die in reinen Salzen vorhandenen selbstkomplexen Ionen im wesentlichen Anionen sind, wie sich aus der Wirkung von Salzzusätzen mit gleichen Anionen ergibt. — Da die Nitrate sich nur auf dem Umwege über die Lutherschen Elektroden dritter Art messen ließen, so war bei Kenntnis des Löslichkeitsprod. von HgO durch die Potentialbestimmung gleichzeitig ein Weg gegeben, um die Löslichkeitsprodd. der zur Depolarisation neben HgO benutzten Metallhydroxyde zu bestimmen. Es ergaben sich für die untersuchten Metallhydroxyde wohl in ihrer gegenseitigen Beziehung stimmende, in ihrem Absolutwert aber jedenfalls zu hohe Löslichkeiten. Die Messungen sowohl als die Berechnungen scheinen für diesen Zweck zu viele Fehlerquellen einzuschließen. *E. A.*

Edward Sonstadt. Die von Kristallen auf gleichartige Moleküle in gesättigten Lösungen ausgeübte Anziehungskraft[1]. — Vf. beschreibt die Darst. gesättigter Lsgg. in Paaren oder Sätzen, in welchen zu einer oder mehreren der Lsgg. eine Anzahl von Kristallen des gelösten Salzes hinzugefügt wird. Die Gefäße waren zusammen in einem Behälter, in welchem die Temperatur nur wenig schwankte. Die Kristalle entziehen der Lsg., in welche sie gelegt sind, eine gewisse Menge des Salzes, so daß die darüber befindliche Fl. nach einer gewissen Zeit einen merklich kleineren Salzgehalt besitzt als die Lsgg. in den anderen Gefäßen, zu welchen keine Kristalle gesetzt waren. Zur Bestimmung wurde entweder eine gewogene Menge verdampft und der Rückstand gewogen, oder die D. der Fl. wurde bestimmt. (Nach der Definition ist die gesättigte Lsg. eines Körpers eine Lsg., welche in Berührung mit diesem Körper ihre Konz. nicht ändert. Wenn Vf. bei seinen Lsgg. das Gegenteil beobachtete, so beweist das nur, daß er keine gesättigten Lsgg. in Händen gehabt hat. Der Ref.) *Ba.*

M. C. Schuyten. Kleiner Beitrag zum Studium der Ionenlehre[2]. — *Antipyrin* bildet mit $CdCl_2$ ein Doppelsalz $(C_{11}H_{12}ON_2)_2CdCl_2$. Es wird geprüft, ob eine Lsg. dieser Verb. sich anders verhält als eine Lsg. eines Gemisches von 2 Moll. Antipyrin und 1 Mol. $CdCl_2$. Es ergab sich, 1. daß die D. im letzteren Falle kleiner ist als im ersteren,

[1]) Chem. News **90**, 302. — [2]) Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur-en Geneeskundig Congres gehouden to Gent op 27. Sept. 1903; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 139.

2. daß durch Chlf. unter gleichen Umständen aus der Lsg. des Gemisches mehr Alkaloid abgeschieden wird als aus der Lsg. der Verb., 3. daß um so größere Alkaloidmengen sich aus der Verb. ausschütteln lassen, je verdünnter die Lsg. ist, und 4. daß die Komponenten um so schwieriger sich zur Verb. vereinigen, je größer die Verdünnung der Lsg. des Gemisches ist. *E. A.*

A. Reychler. Einige Betrachtungen zur Stütze der Theorie der „beweglichen Ionen" [1]). — Da die Theorie von Arrhenius nach Ansicht des Vf. mit den Gesetzen der Thermochemie nicht in Einklang zu bringen ist, so hat Vf. eine andere Theorie, die der „beweglichen Ionen", aufgestellt. Beim Auflösen eines Salzes MA in Wasser reagieren zunächst die einfachen Moll. des Lösungsmittels mit den Moll. MA nach der Gleichung: $MA + HOH = MOH + HA$. Da nun das Wasser vorwiegend aus komplexen Moll., $(H_2O)_n$, besteht, so müssen diese zunächst in einfache Moll. übergeführt werden. Der Mechanismus der Dissoziation des Salzes MA wird daher dargestellt durch die Gleichungen:

$$MA + {}^1/_n(H_2O)_n \rightleftarrows \overset{+}{M}OH + H\overset{-}{A},$$
$$\overset{+}{M}OH + H\overset{-}{A} \rightleftarrows \overset{+}{M}\overset{-}{A} + HOH.$$

Die Theorie der beweglichen Ionen vermag nicht nur alle an verd. Lsgg. beobachteten Erscheinungen ebensogut zu erklären wie die Theorie der „freien" Ionen, sondern besitzt überdies den Vorteil, daß sie nicht mit den Gesetzen der Thermochemie in Konflikt gerät und die katalytische Spaltung der Saccharose, des Methylacetats usw. unter dem Einfluß verd. Säuren sehr gnt verständlich macht. — Zum Schluß entgegnet Vf. auf die von Traube und Ostwald erhobenen Einwände. *E. S.*

Ludwig Zeschko. Die neue Lösungs- und elektrochemische Theorie. Experimentelle Widerlegung der herrschenden „Elektrolytischen Dissoziationstheorie" vom Standpunkte der Problemtheorie [2]). — Gewisse Tatsachen werden nach Vf. von der Dissoziationstheorie nur gezwungen erklärt, weit eher jedoch von der Assoziationstheorie des Vfs., an deren Hand er auch die Theorie der Katalyse entwickelt. Nach Vf. sind alle Elemente vierwertig. *A.*

Gustav Mie. Über eine Methode, das spezifische Gewicht sehr verdünnter Lösungen zu bestimmen [3]). — Aus dem spez. Gew. sehr verd. Lsgg. kann man das scheinbare Vol. (Summe aus dem wirklichen Vol. + durch Elektrostriktion hervorgerufene Vol.-Veränderung des W.) berechnen, das 1 g-Äq. eines Ions einnimmt. Nach Kohlrausch und Hallwachs [4]) wird das spez. Gew. sehr verd. Lsgg. am besten nach der Auftriebsmethode untersucht; benutzt man aber Glas als Schwimmkörper, so muß wegen des großen Unterschiedes der Ausdehnungskoëffizienten von Glas und W. die Temperatur bis auf 0,001° C genau abgelesen werden. Es ist daher am zweckmäßigsten, als Schwimmkörper einfach reines W. anzuwenden, das in ein in eine feine Kapillare ausgezogenes

---

[1]) J. Chim. phys. (Guye) 2, 307—320. — [2]) Sep., Blasewitz-Dresden 1904; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1274—1275. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 326—332. — [4]) Ann. Phys. 50, 118; JB. f. 1893, S. 60; Ann. Phys. 53, 15; JB. f. 1894, S. 71.

dünnes Glasfläschchen eingefüllt ist. Die Kapillare hindert die Diffusion der Lsg. in das Innere des Ballons. Das scheinbare Gew. des eingeschlossenen W., welches gleich ist seinem Vol. mal der Differenz der spez. Geww. des W. und der Lsg., kann bei Temperaturänderungen bis zu 1° C als konstant angesehen werden, da diese Differenz bei den angenommenen Temperaturschwankungen jedenfalls nur um einige Zehntel Prom. variiert. Für das Gew. des Glaskörpers ist dies nicht mehr der Fall, hier muß der Ausdehnungskoëffizient des Glases und des W. berücksichtigt werden. Der an einem Platindrahte aufgehängte Schwimmkörper wird zuerst in reinem, luftfreiem W., dann in der zu untersuchenden Lsg. gewogen; aus den Wägungen läßt sich das scheinbare Vol. eines g-Äquivalentes leicht berechnen; dasselbe ergibt sich für NaCl, KCl, RbCl und CsCl zu folgeweise 16,5, 27,5, 33,9, 41,0. Es nehmen also die Mol.Voll. mit dem Atomgew. zu. Die Messungen sollen mit einem noch geeigneteren Schwimmkörper (geringere Wandstärke bei größerem Wasservol.) fortgesetzt werden. *E. A.*

Edward Charles Fawsitt. Notiz über die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung einiger organischen Substanzen und der Dichte ihrer Lösungen [1]). — Während die D. wäss. Lsgg. von Salzen schon eingehend untersucht ist und als additive Eigenschaft erkannt wurde, ist die Beziehung zwischen der D. von Lsgg. organischer Substanzen und deren Konstitution noch nicht vollständig ermittelt. Vf. bestimmte die D. normaler Lsgg. von Harnstoff, Methylharnstoff und as-Dimethylharnstoff und fand bezüglich der Differenz je zweier Werte nahe Übereinstimmung mit den von Kanitz [2]) gefundenen DD. für NH_3, Methylamin und Dimethylamin (1,0155, 1,0137, 1,0107 gegenüber 0,9932, 0,9886, 0,9856). Auch die DD. der Lsgg. von Acetamid, Propionamid und Butyramid zeigen ähnlichen Gang wie die von Essig-, Propion- und Buttersäurelsgg. [3]). Es scheint also hier die D. eine additive Eigenschaft zu sein, doch spielt auch die Konstitution eine gewisse Rolle, da isomere Substanzen verschiedene Werte geben. *E. A.*

P. Vaillant. Über die Dichte von wässerigen Salzlösungen, betrachtet als additive Eigenschaft der Ionen, und über die Existenz einiger hydratisierter Ionen [4]). — Bildet man den Ausdruck $\frac{E + 9k}{s_0} - \varphi = A$, in welchem E das Äquivalentgew. des in W. gelösten Körpers, k die Zahl der an ein Äquivalent gebundenen Äquivalente H_2O, s_0 die D. des W. und φ das Vol. eines g-Äquivalentes des betreffenden Körpers in der Lsg. ist, so erkennt man, daß A sich darstellt als Summe zweier für jedes der beiden Ionen des Elektrolyten charakteristischen Module. Von Chlor zu Brom nimmt A um 35,8, von Chlor zu Jod um 72,9 zu. In demselben Verhältnisse steigen auch die Zunahmen der Äquivalentgeww., woraus hervorgeht, daß für die Halogene die A proportional sind den betreffenden Molekulargeww., und zwar ergibt sich der Proportionalitätsfaktor zu rund 0,8. Für Wasserstoff hat man 2 Werte von A, je nachdem es sich um anorganische ($A = -10,4$) oder um organische ($A = -21,5$)

---

[1]) Chem. News 89, 117. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 22, 336; JB. f. 1897, S. 67. — [3]) Reyher, Zeitschr. physik. Chem. 2, 744; JB. f. 1888, S. 225. — [4]) Compt. rend. 138, 1210—1213.

Säuren handelt. Aus den gefundenen Zahlen folgt, 1. daß die Bildung eines Elektrolyten aus seinen zwei Ionen ohne merkliche Kontraktion eintritt, und 2. daß die meisten Ionen anhydrisch sind; die einwertigen Anionen haben eine D. von ungefähr 5, die einwertigen Kationen von nahe 2. H, Li, NH_4 bilden eine Ausnahme mit einer D. von $^1/_{11}$ für H und $^2/_3$ für Li und NH_4. Für OH, F, S und CO_3 erhält man negative Voll. Da dies unmöglich ist, ist man zur Annahme einer Hydratation gezwungen, die sich den Valenzschemen dann einfügt, wenn man O und S vierwertig, F dreiwertig gelten läßt. Es ergibt sich dann für OH das Vol. 6,2. Da H bei Mineralsäuren das Vol. 11,4 hat, so wird OH + H = 17,6 in befriedigender Übereinstimmung mit dem Mol.Vol. 18 von H_2O. *E. A.*

Carl Forch. Spezifische Gewichte und Wärmeausdehnung von Naphtalinlösungen in verschiedenen organischen Lösungsmitteln [1]). — Zur Kenntnis der Vol.-Verhältnisse verd. Lsgg. wurde das spez. Gew. von Lsgg. von Naphtalin in Chlf., Toluol, CS_2 und Äthyläther ermittelt, und zwar wegen der Flüchtigkeit der Lösungsmittel nicht nach der Auftriebsmethode, sondern mit einem etwas modifizierten Ostwald-Sprengelschen Pyknometer, dessen hauptsächliche Abänderung darin bestand, daß es an beiden Enden in eine nach oben, bzw. nach unten behufs Zustöpselung und zwecks Füllung und Entleerung sich erweiternde Kapillare auslief, an welcher eine mm-Teilung angebracht war. Das Pyknometer enthielt ein loses Platinblech, welches beim Schütteln die Durchmischung der Pyknometerfl. besorgte. Wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels mußte an den Wägungen eine Reihe von Korrekturen vorgenommen werden, deren hauptsächlichste bei der Ermittelung des Proz.-Gehaltes der Lsg. in Frage kam, indem der in dem Mischungsgefäße vorhandene Dampf des Lösungsmittels von dessen eingewogener Menge abgezogen werden mußte. Lag die Temperatur des Wägeraumes über der Meßtemperatur, so war auch hierdurch trotz verschlossenen Pyknometergefäßes ein kleiner Verlust durch Verflüchtigung nicht zu vermeiden, der ebenfalls schätzungsweise in Rechnung gebracht wurde. Auf gleiche Temperatur reduziert, stimmten immerhin die spez. Geww. bis im Mittel auf die fünfte Dezimalstelle untereinander überein, was, anders ausgedrückt, einer Temperaturunsicherheit von 0,008° C entspricht. Bei jeder der Lsgg. wurde das spez. Gew. für verschiedene Konzz. und verschiedene Temperaturen bestimmt und die Änderungen des spez. Gew. mit der Temperatur und die Ausdehnungskoëffizienten berechnet. Der Quotient $\frac{D_{\text{Lsg.}} - D_{\text{Lösungsmittel}}}{\text{Mol. Gew.}}$ nimmt analog den wäss. Lsgg. bei Toluol, CS_2 und Ä. mit zunehmender Verdünnung zu, bei Chlf. hingegen ab. Die spez. Geww. der Lsgg. sind durchgehends geringer, als sich aus den Komponenten folgern ließe, so daß die Auflösung mit einer Vol.-Zunahme verbunden ist. *E. A.*

H. J. Hamburger. Die Konzentrationsangabe von Lösungen [2]). — Für die zu 1 l W. gelöste Anzahl g-Moleküle (Mole) Salz wird die Be-

---

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 696—705. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 495—496.

zeichnung „*molekulare Konzentration*", für die die osmotischen Eigenschaften der Lsgg. kennzeichnende Anzahl Moleküle + Ionen (Molionen") der Ausdruck „*osmotische Konzentration*" vorgeschlagen. *E. A.*

R. P. von Calcar und C. A. Lobry de Bruyn. Über Konzentrationsänderungen von Lösungen und Kristallisation gelöster Substanzen unter dem Einflusse der Zentrifugalkraft [1]). — Vff. bedienen sich einer Zentrifuge, welche gestattet, Proben der rotierenden Fl. in verschiedenen Entfernungen von der Achse zu entnehmen. Zur Untersuchung werden Substanzen mit hohem Molekulargewicht bevorzugt, z. B. Saccharose und Kaliumferrocyanid. Es zeigt sich in der Tat Konzentrationszunahme nach außen hin, allerdings findet sich die größte Konz. in einer mittleren Zone, während an der Peripherie wieder eine kleine Schwächung beobachtet wird. Diese Anomalie führt Vf. auf die plötzliche Geschwindigkeitsabnahme zurück, welche von dem die Proben entnehmenden Mechanismus bewirkt wird. Außerdem wird noch eine bei 9^0 gesättigte Glaubersalzlsg. centrifugiert. Dieselbe hat nach 5 Stunden $^3/_8$ ihres Gehaltes in Form einer Kruste festen Glaubersalzes ausgeschieden. Die Kraft an der Peripherie der Centrifuge wird auf das 400fache der Schwerkraft berechnet. *Ba.*

Berkeley. Experimentelle Studien an gesättigten Lösungen (mitgeteilt von F. H. Neville) [2]). — Vf. untersuchte die Löslichkeit der Chloride, Sulfate und Nitrate von Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Thallium, sowie die der betreffenden Alaune, und gleichfalls die D. der gesättigten Lösungen. Die gefundenen Werte sind in Tabellen zusammengestellt. *E. S.*

Fr. Heimbrodt. Diffusionskoëffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration, bestimmt mit Hilfe gekrümmter Lichtstrahlen [3]). — Vf. hat die Wienersche Methode zur Ermittelung der Diffusionskoëffizienten vervollkommnet und den Konzentrationskoëffizienten der Diffusion einiger Substanzen quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen faßt Vf. in folgenden Sätzen zusammen: 1. Die Koëffizienten K der freien Diffusion sind bis auf 0,42 Proz. im Mittel genau bestimmt worden, während die früheren Methoden Werte von durchschnittlich 4 bis 5 Proz. Fehler ergaben. 2. Die Methode ermöglicht es, dank ihrer noch steigerungsfähigen Genauigkeit, die Veränderlichkeit der Diffusionskoëffizienten K mit wachsender Konzentration experimentell zu bestimmen. 3. Chlornatrium, Salzsäure und Harnstoff zeigen einen geradlinigen Verlauf des Diffusionskoëffizienten K und zwar eine Abnahme für Chlornatrium und Harnstoff, eine Zunahme für Salzsäure mit steigender Konzentration. Bei Glycerin fällt K anfangs linear, in stärkerer Konzentration jedoch rascher ab. — Als Ursachen der Änderung des Diffusionskoëffizienten mit der Konz. werden erwähnt: Änderung der Dissoziation, Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, Änderung der Wanderungsgeschwindigkeit der Moll. durch Veränderung der inneren Reibung mit der Konz., Polymerisation und Bildung anderer chem. Verbb. bei zunehmender Verdünnung. *E. S.*

---

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **23**, 218—223. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 435—436. — [3]) Ann. Phys. [4] **13**, 1028—1043.

Joh. Sebor. Über die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasser durch eine halbdurchlässige Membran [1]). — Die Druckdifferenz zwischen einem gemeinschaftlichen Bestandteile von Lösungsmittel und Lsg., die sich zwischen beiden Seiten einer halbdurchlässigen Membran befinden, ist gleich dem osmotischen Drucke des in der Lsg. gelösten Stoffes. Die Geschwindigkeit, mit der — im speziellen Falle wäss. Lsgg. — infolge dieser Druckdifferenz Wasser von dem reinen Lösungsmittel in die Lsg. diffundiert, ist offenbar eine Funktion dieses wirkenden Druckes; es war zu bestimmen, welcher Art diese sei. Als halbdurchlässige Wand diente eine Ferrocyankupfermembran, die in einer Pukallschen Zelle zuerst nach der Niederschlagsmethode, später, um sie widerstandsfähiger zu erhalten, nach der elektrolytischen Methode von Morse [2]) dargestellt wurde. Die Zelle wurde zunächst mit einem mit destilliertem Wasser gefüllten Steigrohr versehen und die Ausflußgeschwindigkeit $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ (Δx = die in der Zeiteinheit ausfließende Wassermenge) für reines Wasser beobachtet; sie ergibt sich proportional der Druckhöhe p; die Konstante $K = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{dt}$ gibt ein Maß für die Durchlässigkeit der Membran. Fließt hingegen das Wasser unter möglichster Elimination jedes hydrostatischen Druckunterschiedes z. B. in eine Zuckerlsg. aus, so ergibt sich angenäherte Proportionalität zwischen Ausflußgeschwindigkeit und dem osmotischen Drucke der Lsg. Es ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Wassers durch die Membran nahe direkt proportional der Differenz der osmotischen Drucke des Lösungsmittels in beiden Flüssigkeiten. Die Konstante $K = \frac{1}{p} \frac{\Delta x}{dt}$, wo p jetzt den osmotischen Druck der Lsg. bedeutet, wächst rasch mit zunehmender Temperatur, und zwar annähernd in demselben Verhältnisse, wie die elektrolytische Dissoziation des Wassers. Die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit des Lösungsmittels in die Lsg. kann also zu einer Ermittelung des osmotischen Druckes und daher auch indirekt zur Bestimmung des Mol. Gew. der gelösten Substanz führen. Vf. illustriert die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung der Mol.-Größe einiger Zuckerarten, doch bedarf die experimentelle Durchführung derselben noch einer weiteren Ausgestaltung.
E. A.

E. Bose. Diffusion von Elektrolyten [3]). — Vf. macht darauf aufmerksam, daß die neuerdings von Thovert [4]) entwickelte und geprüfte Diffusionsformel bereits von Abegg und ihm abgeleitet und von Sackur experimentell mit gutem Erfolg geprüft sei. Es handelt sich um den von Nernst angegebenen Kunstgriff, die EMK zwischen zwei verd. Lsgg. durch Zusatz eines indifferenten Salzes in größerer Konz. zum Verschwinden zu bringen, was mit der Diffusion eines solchen Salzgemisches im engsten Zusammenhange steht. *H. D.*

Ugo Grassi. Zur Diffusion eines Elektrolyten in Gegenwart eines zweiten gleichionigen Stoffes [5]). — Vf. entwickelt eine Modifikation des

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 347—353. — [2]) Daselbst **9**, 108, 914. — [3]) Compt. rend. **139**, 727—728. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 74. — [5]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 229—232.

Abegg-Boseschen Gesetzes für das im Titel genannte Problem unter Berücksichtigung der Zurückdrängung der Dissoziation des ersten Elektrolyten durch den gleichionigen Zusatz. *W. H.*

L. W. Öholm. Über die Hydrodiffusion der Elektrolyte[1]. — Die experimentell gefundenen Werte für die Diffusionskoëffizienten verschiedener Stoffe sind im allgemeinen kleiner als die nach der Nernstschen Formel berechneten. Meist nimmt der Koëffizient für stark konz. Lsgg. mit der Verdünnung ab, andererseits ist gezeigt worden, daß er für verd. Lsgg. mit der Verdünnung steigt. Arrhenius nimmt an, daß der Koëffizient zuerst von dem Werte für unendliche Verdünnung abnimmt infolge abnehmender Dissoziation, um später wieder bei mehr konz. Lsgg. infolge der Molekularattraktion zu wachsen. Diese Hypothese über den Gang der Diffusionskurve ist durch die Versuche des Vfs. bestätigt worden. Der Hydrodiffusionskoëffizient steigt bei allen untersuchten Elektrolyten mit der Verdünnung von einer gewissen Normalität an, die ungleich ist für ungleiche Substanzen. Er steigt auch mit zunehmender Konz., durchläuft also ein Minimum, falls nicht Bildungen von Molekülkomplexen bei höheren Konzentrationsgraden den Diffusionsverlauf stören. Der Temperaturkoëffizient hat für verschiedene Substanzen verschiedenen Wert und ist gleich der Summe der Temperaturkoëffizienten des osmotischen Druckes und des elektrolytischen Leitvermögens. *E. S.*

J. C. Graham. Über die Diffusion von Salzen in Lösung[2]. — Vf. hat die Diffusionsgeschwindigkeit von Salzen in wässeriger Lsg. in der Weise bestimmt, daß er Lsg. und W. zunächst, ohne daß Vermischung eintrat, in Berührung brachte und dann nach geraumer Zeit in geeigneter Weise eine Anzahl Schichten in der Nähe der Berührungsfläche (24 oberhalb und 24 unterhalb der Trennungsfläche) entnahm, deren Dichte mittels des Ostwaldschen Pyknometers gemessen wurde. Die Geschwindigkeit der Diffusion ließ sich sodann aus den Konzentrationsverschiebungen mit Hilfe einer passend umgeformten Fourierschen Gleichung berechnen. Die Diffusionsgeschwindigkeit K wurde so in folgenden Fällen bestimmt (t = Temperatur):

Salz	K	t	Salz	K	t
NaCl (1)	0,035107	10°	$MnCl_2$	0,03579	12°
NaCl (2)	0,03598	11,4°	$NaNO_3$	0,03744	14,1°
NaCl (3)	0,03529	11,4°	KNO_3	0,04805	14,1°
KCl	0,04439	11,4°	$(NH_4)_2SO_4$ . . .	0,03195	?
NH_4Cl	0,05965	10,5°	Na_2CO_3	0,02792	11°
$ZnCl_2$	0,02809	12,6°	K_2CO_3	0,02905	13°

Die Versuchsdauer betrug im Falle NaCl (2) 118, bei (3) 89,75 Stunden, sonst durchschnittlich etwa eine Woche. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist annähernd unabhängig von der Dauer der Diffusion und der Dichte der Lsg., d. h. der Anfangskonz. Eine allgemein gültige Beziehung zum

[1] Zeitschr. physik. Chem. 50, 309—349. — [2] Daselbst, S. 257—272; vgl. JB. f. 1903, S. 49.

Mol.-Gew. ist nicht zu erkennen. Wie besondere Versuche ergaben, wird K etwas größer, wenn man die Lsg. anstatt in reines W. in eine sehr verd. Lsg. der dem Salze entsprechenden Säure, z. B. NaCl in HCl, diffundieren läßt. *W. H.*

J. Thovert. Beziehung zwischen Diffusion und Viskosität[1]. — In folgender Tabelle sind in der 2. Kolumne die Diffusionskoëffizienten D zwischen einer Lsg. von 1 Proz. Phenol in dem in der 1. Kolumne verzeichneten Lösungsmittel und der reinen Fl., in der 3. Kolumne die als Maß für die Viskosität geltenden Ausflußzeiten τ der betreffenden Lsg. aus einem Kapillarrohr, in der 4. Kolumne die Prodd. $D.\tau$ enthalten. Die Versuchstemperatur war überall annähernd gleich (Zimmertemperatur).

	$D.10^5$	τ	$D.\tau.10^4$
Äther	3,10	315	98
Schwefelkohlenstoff	2,44	405	99
Chloroform	1,50	660	99
Äthylalkohol-Äthermischung	1,51	660	100
Benzin	1,24	790	98
Methylalkohol	1,16	820	95
Äthylalkohol-Benzinmischung	1,03	950	98
Wasser	0,72	1330	96
Äthylalkohol	0,59	1620	96
Terpentinöl	0,48	2020	97
Amylalkohol	0,155	5900	92
Glycerin + 20 Proz. Wasser	0,0104	94000	98

Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind also umgekehrt proportional der Viskosität. Der Temperaturkoëffizient der Diffusion ist nach anderweitigen Beobachtungen dem der Viskosität nahe gleich. *E. A.*

G. Rudorf. Über die innere Reibung von Lösungen[2]. — Fawsitt[3] hat die Untersuchungen des Vfs.[4] über die innere Reibung von Harnstofflsgg. überprüft und gefunden, daß dessen Werte zu niedrig sind. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Die Fehlerquelle liegt darin, daß Vf., um die Ausflußdauer zu vermehren, eine spiralförmige Kapillare verwendet hat, was unstatthaft ist, da merkwürdigerweise die Form der Röhre von bedeutendem Einfluß auf die innere Reibung ist. Infolgedessen sind die Versuchsreihen mit einem systematischen Fehler behaftet, von dem die Fawsittschen Resultate frei sind. In diesen bestätigt sich auch die vom Vf. ausgesprochene Vermutung, daß entgegen der Arrheniusschen Exponentialformel die innere Reibung bei normalem Verhalten eine lineare Funktion der Konz. ist. Bei Harnstoff trifft dies bis zu etwa normaler Konz. zu. *E. A.*

Charles E. Fawsitt. Studien über Viskosität[5]. — *Einige Beziehungen zwischen Viskosität und Salzbildung.* Die Viskosität einer wäss. Lsg. von zwei oder mehreren Substanzen ist gleich dem Produkt der Viskositäten der einfachen Lsgg. Reagieren aber die gelösten Stoffe

[1] Compt. rend. **138**, 481—482. — [2] Zeitschr. Elektrochem. **10**, 473—474. — [3] Zeitschr. physik. Chem. **48**, 585. — [4] Daselbst **43**, 257. — [5] Chem. News **89**, 236.

aufeinander, so weicht die Viskosität von der berechneten ab, und zwar bei der Neutralisation von starken Säuren und Basen um einen pro Äquivalent konstanten Betrag, der der Bildung von undissoziiertem H_2O aus $\overset{-}{OH}$- und $\overset{+}{H}$-Ionen entspricht. Ist die Base schwach, die Säure stark, so hängt die Abweichung vom theoretischen Werte von der Natur der Base ab. — *Viskosität als additive Eigenschaft.* Ein Vergleich zwischen den Viskositätskonstanten einiger Harnstoffderivate und Amide der Fettreihe zeigt, daß sich beim Eintritt je einer CH_3-Gruppe die Viskositätskonstante um einen entsprechenden Betrag verändert. Außerdem besteht jedoch noch ein konstitutiver Einfluß, wie aus den differierenden Werten für isomere Substanzen hervorgeht. In der Diskussion weist B. Blount auf die Schwierigkeit einwandfreier Viskositätsbestimmungen hin, F. M. Lowry erwähnt den Parallelismus zwischen Viskosität und Leitfähigkeit und hebt hervor, daß in verd. Lsgg. Viskosität und Leitfähigkeit bei — 39° C gleichzeitig gegen Null konvergieren müssen, Rudorf erwähnt, daß mit verschiedenen Apparaten verschiedene Resultate erhalten würden, worauf Fawsitt entgegnet, daß seine Zahlen vergleichbar seien, da sie alle mit dem nämlichen Apparate gewonnen seien. *E. A.*

Arthur Blanchard. Die Viskosität von Lösungen in Beziehung zu der Konstitution der gelösten Substanz[1]. — Die Tatsache, daß die Viskosität der Ionen der Alkalimetalle mit zunehmender Wanderungsgeschwindigkeit abnimmt, erklärt sich durch die Annahme einer Hydratbildung, die am stärksten ist bei den Ionen der Elemente mit niedrigem Atomgew. Gleichfalls liefert die Hydrat- (bzw. Solvat-) Theorie eine Erklärung für die „negative" Viskosität einiger Salzlösungen. — Die Viskosität einer Lsg. wird im allgemeinen bestimmt aus dem Verhältnis der Ausflußzeit eines gegebenen Flüssigkeitsvol. durch eine Kapillare zu der Ausflußzeit desselben Vol. reinen Wassers, multipliziert mit dem spez. Gew. der Lsg. Der durch die gelöste Substanz verdrängte Anteil des Lösungsmittels ist stets außer acht gelassen worden. Durch Einführung eines entsprechenden Korrektionsgliedes wird erreicht, daß die Zahlen für jede Verdünnung sich stets auf dieselbe Menge des Lösungsmittels beziehen. Vf. hat Messungen ausgeführt über den Einfluß des Zusatzes wechselnder Mengen von NH_3 zu Metallsalzen, welche lösliche Metallammoniakverbb. liefern. Wenn genügend NH_3 zur Bildung der komplexen Verb. zugesetzt wird, so beobachtet man eine beträchtliche Abnahme der Viskosität, ein weiterer Zusatz von NH_3 bewirkt wieder eine Zunahme, und zwar ungefähr die gleiche wie bei reinem Wasser. Aus der Form der Viskositätskurve kann die Zus. der in der Lsg. vorhandenen komplexen Verbb. ermittelt werden. Die nach dieser Methode erhaltenen Resultate stimmen mit den bekannten Tatsachen gut überein. Man ersieht aus den Kurven für die „korrigierte" Viskosität, daß jenseits des Punktes der Wiederauflösung des basischen Salzes die Kurven für Silbernitrat, Kupfernitrat, Zinkchlorid und für reines Wasser fast zusammenfallen, während die Kurven für Zinksulfat und Kupfersulfat beträchtlich höher liegen, jedoch ungefähr

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1315—1339.

in derselben Richtung verlaufen. Letzteres tritt nicht hervor, wenn die Kurven aus den Zahlen für die unkorrigierte Viskosität konstruiert werden. Ebenso wie für die „negative" Viskosität gibt auch für die durch den Zusatz von NH_3 zu Metallsalzlsgg. bewirkte Abnahme der Viskosität die Hydrat- oder Solvattheorie eine befriedigende Erklärung. Ferner untersuchte Vf. den Einfluß des Zusatzes von Wasser zu Lsgg. in absolutem Äthylalkohol. Wenn auch aus diesen Versuchen keine bestimmten Schlüsse gezogen werden können, so stützen sie doch die Annahme, daß die geringere Wanderungsgeschwindigkeit und die größere Viskosität der Ionen der Alkalimetalle mit niedrigstem Atomgew. hervorgerufen wird durch die größere Tendenz der Hydrat-(Solvat-)Bildung. Ein für Kupferchlorid in Mischungen von Wasser und Alkohol erhaltenes Maximum der Viskositätszunahme entspricht dem von Jones und Lindsay in ähnlichen Lsgg. beobachteten Minimum des Leitvermögens. Beides ist wohl zurückzuführen auf eine maximale Bildung von stark assoziierten Moll. *E. S.*

O. Scarpa. Die Viskosität der Lösungen von Wasser und Phenol [1]). — Vf. untersuchte den Einfluß der Temperatur und der Konz. auf die Viskosität der im Titel genannten Lsgg. Die innere Reibung wurde mit einem Poiseuilleschen Viskosimeter gemessen. Die kritische Temperatur der vollkommenen Mischbarkeit von Wasser und Phenol liegt nach Alexejeff bei 67,5°. Für diese Temperatur, sowie für 70, 75, 80 und 85° hat Vf. (durch Eintragen der Konzz. als Abscissen und der mit 10^5 multiplizierten Viskositätskoëffizienten als Ordinaten) die Isothermen aufgezeichnet. Auffallenderweise besitzen alle Isothermen zwei, und zwar die gleichen Wendepunkte, nämlich bei 58 und 15 Proz. Phenol. Eine einwandfreie wissenschaftliche Deutung dieses Phänomens kann zurzeit noch nicht gegeben werden. *E. S.*

Leo Grunmach. Über den Einfluß der Zähigkeit auf die Kapillarkonstanten bei Essigsäure-Wassermischungen [2]). — Essigsäure-Wassergemische zeigen bei einem Mischungsverhältnisse von 78 Proz. Essigsäure das Maximum ihrer D. ($D = 1,0748$), so daß diese von hier aus sowohl beim Verdünnen als beim Konzentrieren abnimmt und zu beiden Seiten dieses singulären Punktes einem und demselben D.-Werte zwei verschiedene Essigsäure-W.-Gemische entsprechen. Es war zu untersuchen, wie sich solche Flüssigkeitspaare bezüglich ihrer Kapillaritätskonstanten, Oberflächenspannung und Kohäsion, und ihrer Zähigkeit, bzw. Fluidität, die bei verschiedenem Proz.-Gehalt an Essigsäure verschieden sein muß, verhalten. Die experimentelle Methode war die vom Vf. schon an anderer Stelle [3]) beschriebene. In der folgenden Tabelle sind die für verschiedenen Gehalt an reiner Essigsäure gefundenen Kapillarkonstanten mit den von D'Arcy [4]) und Noack [5]) für die gleichen Gemische ermittelten und für 20° C interpolierten Größen der Viskosität (bezogen auf W. von 20° C = 1) und Fluidität (bezogen auf W. von 20° C = 100) zusammengestellt.

[1]) J. Chim. phys. (Guye) 2, 447—451. — [2]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 460—468. — [3]) Physik. Zeitschr. 4, 31; Wissenschaftl. Abhandl. d. Kais. Normal-Aichungs-Komm. 3, 101 (1902); Verh. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 4, 279 (1902). — [4]) Phil. Mag. [5] 28, 221; JB. f. 1889, S. 173. — [5]) Ann. Phys. 28, 666; JB. f. 1886, S. 107.

Proz.-Gehalt an reiner Essigsäure	Dichte D^{15}_{4}	Viskosität	Fluidität	Halbe spez. Kohäsion a/D in cm²	Oberflächenspannung α in g/cm
0	0,9991	1,00	100	0,0767	0,0766
50,22	1,0616	—	46,1	0,03565	0,03785
67,8	1,0725	2,55	38,4	0,03205	0,0344
78,03	1,0748	2,63	36,4	0,0286	0,0307
87,6	1,0728	2,44	39,4	0,0275	0,0295
97,5	1,0616	1,44	64,6	0,02544	0,0270

Wie man sieht, nehmen die Werte für Kohäsion und Oberflächenspannung mit wachsender Konz. stetig ab, ohne an dem Punkte des D.-Maximums — abgesehen von einer bei graphischer Darstellung ersichtlichen kleinen Ausbauchung der bezüglichen Kurven in dieser Gegend — ein auffälliges Verhalten zu zeigen. Dagegen hat bei dem Gemische größter D. die Fluidität ein sehr ausgeprägtes Minimum, bzw. die Zähigkeit ihr Maximum, um von dort an bei weiterem Zusatz von Essigsäure wieder, und zwar sehr stark, anzusteigen, bzw. abzufallen. Von zwei Essigsäure-W.-Gemischen gleicher D. und Schwingungszahl, aber verschiedener Zähigkeit hat also jene mit höherem Proz.-Gehalt an Essigsäure die kleinere Oberflächenspannung und kleinere spez. Kohäsion. *E. A.*

Stöchiometrie fester Körper.

G. Bredig und G. v. Schukowsky. Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese[1]). — Falls die flüssigen Kristalle, wie Tammann und Quincke annehmen, nur Suspensionen darstellen, ist zu folgern, daß sie dann wie alle Suspensionen und kolloidalen Lösungen die Erscheinung der elektrischen Kataphorese zeigen müßten, d. h. durch Wanderung der suspendierten Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes sich klären würden. Vff. haben deshalb p-Azoxyanisol, Anisaldazin, Cholesterinpropionat und die Kondensationsprodukte von Benz- und Toluylaldehyd mit Benzidin in geeigneten Gefäßen der Einwirkung des elektrischen Stromes (72 Volt bzw. 32000 bis 38000 Volt) ausgesetzt. Da in keinem Falle auch bei längerer Dauer der Versuche eine Aufklärung der anisotropen Schmelzen eintrat, dürften in den „flüssigen Kristallen“ keine Emulsionen vorliegen. *W. H.*

Alfred Coehn. Über flüssige Kristalle[2]). — In ähnlicher Weise, wie im vorhergehenden Referate beschrieben, hat der Vf. das Verhalten von p-Azoxyanisol unter dem Einfluß des elektrischen Stromes studiert und gelangte zu dem gleichen negativen Resultate. Ebensowenig führten Zentrifugierversuche mit 1000 Umdrehungen in der Minute zu einer Entmischung der trüben Schmelze. Da es sich aber hierbei möglicherweise um ein sich sehr rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen zwei Stoffen handelt, glaubt Vf. aus dem negativen Resultat den Schluß nicht

[1]) Ber. 37, 3419—3425. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 856—857.

ziehen zu dürfen, daß in den flüssigen Kristallen *keine* Suspensionen vorliegen. *W. H.*

A. C. de Kock. Über Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen [1]). — Zur Entscheidung der Frage, ob die „flüssigen Kristalle“ Lehmanns [2]) eine homogene Phase darstellen oder nur Suspensionen sind (Tammann), hat Vf. die Bildung von Mischkristallen eingehend studiert. Die Resultate der umfangreichen Abhandlung werden folgendermaßen zusammengefaßt: 1. Es wurde das Verhalten der fließenden Kristalle von p-Azoxyanisol und p-Methoxyzimtsäure untersucht a) in ihren Mischungen miteinander, b) in Mischung mit anderen Stoffen, welche den kristallinisch-flüssigen Zustand nicht besitzen. Die beiden Arten von fließenden Kristallen sind in allen Verhältnissen mischbar und entstehen aus den isotropen flüssigen Gemischen ganz auf dieselbe Art wie gewöhnliche Mischkristalle. In der Kurve für diese Mischkristalle kommt ein Minimum vor. 2. Die Mischungen von jedem dieser Stoffe mit Hydrochinon oder Benzophenon zeigen untereinander ein übereinstimmendes Bild. Auch in diesem Falle entstehen fließende Mischkristalle, aber nur bis zu einer gewissen Konzentration des beigemischten Stoffes. Die genaue Untersuchung der Weise, auf welche diese entstehen und bei niedrigerer Temperatur in gewöhnliche Kristalle übergehen, liefert gewichtige Argumente zur Verteidigung der Auffassung, daß der kristallinisch-flüssige Zustand eine homogene Phase ist und keine Emulsion zweier Flüssigkeitsschichten. 3. Die Hinzufügung von Hydrochinon oder Benzophenon zu p-Azoxyanisol verursacht dieselbe Smp.-Depression, falls man auch die Konzentration des beigemischten Stoffes in den Mischkristallen in Betracht zieht. 4. Beim Auftreten der gewöhnlichen festen Kristalle aus den fließenden Mischkristallen begegnen wir dem von Roozebooms Theorie vorhergesehenen Falle, daß binäre Mischkristalle bei Abkühlung wieder zum größten Teil flüssig werden unter Abscheidung einer neuen festen Phase. *W. H.*

F. Osmond und G. Cartaud. Das Bestehen kristallinischer Formen in Metallen [3]). — In manchen Metallen und ihren Legierungen, z. B. Bronzen mit 9 bis 10 Proz. Zinn, treten, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, in bestimmter Weise orientierte Kriställchen auf, die auf eine Inhomogenität in der Legierung deuten. Zur näheren Prüfung erwies es sich als zweckmäßig, bei weichen Metallen abwechselnd zu polieren und anzuätzen, um gute Schliffe zu erhalten. *W. H.*

G. Cartaud. Über die Entwickelung der Struktur in den Metallen [4]). — Die weichen Metalle (Pb, Sn, Zn usw.) waren bisher der gewöhnlichen metallographischen Untersuchungsmethode nicht zugänglich, da es nicht gelang, geeignete Schliffe zu erhalten. Mittels der im vorstehenden Referate angedeuteten Methode war es auch bei den weichen Metallen möglich, die Oberflächenschicht zu beseitigen, um die Struktur untersuchen zu können. Es zeigte sich stets eine wabenartige Struktur neben den Kriställchen. Beide Stufen lassen sich gut nebeneinander erhalten, wenn man z. B. Blei auf einer schrägen Platte schnell erstarren läßt. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 129—176. — [2]) JB. f. 1903, S. 50. — [3]) Compt. rend. 139, 404—406. — [4]) Daselbst 139, 428—430; vgl. JB. f. 1903, S. 52.

G. T. Beilby. Der harte und der weiche Zustand bei Metallen[1]. — Aus Beobachtungen über die verschiedenen mechanischen, elektrischen, optischen und thermochemischen Eigenschaften, welche die Metalle im harten und im weichen Zustande besitzen, schließt der Vf., daß man es mit zwei vollkommen verschiedenen Phasen zu tun habe. Die weiche Phase (*C*) ist kristallinisch, die harte (*A*) amorph. Die Umwandlung von *A* in *C* wird durch Erwärmen bewirkt und geht bei bestimmter Temperatur vor sich. Dieser Umwandlungsprozeß ist thermisch irreversibel, auf mechanischem Wege läßt sich jedoch der Übergang der weichen in die harte Phase leicht erreichen. *E. S.*

G. T. Beilby. Die Beziehung zwischen kristallinischem und amorphem Zustande[2]. — Vf. hat früher[3] gezeigt, daß der „harte" und „weiche" Zustand von Metallen bedingt ist durch das Vorhandensein kristallinischer oder amorpher Teilchen, so daß oberhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur die amorphen Partikelchen in kristallinische übergehen, während der umgekehrte Vorgang durch mechanische Bearbeitung (Polieren) hervorgebracht werden kann. Zwischen beiden Zuständen liegt der des „Fließens". Das gleiche gilt auch für andere Substanzen als Metalle, wie am Beispiele des Bergkristalles gezeigt wird. Während der amorphe Zustand bei mittlerer Temperatur in den meisten Fällen bereits metastabil ist, dürfte er bei tiefer Temperatur, z. B. in arktischen Gegenden, stabil sein. Auch beim Pulvern von Kristallen tritt Übergang in die amorphe Phase ein, die z. B. das Zusammenbacken beim Pressen von Pulvern zu Pastillen bedingt. Jeder kristallinische Stoff muß also auch in amorpher Form bestehen können. Diese Betrachtungen sind von besonderer Bedeutung für die Geologie. *W. H.*

L. Houllevigue. Untersuchung durch Ionoplastik gewonnener dünner Kupferblättchen[4]. — Unter *Ionoplastik* versteht Vf. das Verfahren, in evakuierten Röhren durch Zerstäubung der Kathode Glasplatten oder andere Flächen mit dünnen Metallhäutchen zu überziehen. Die Dicke solcher z. B. aus Cu bestehenden Häutchen läßt sich nach einer vom Vf. etwas modifizierten Fizeauschen Methode messen: Durch Einw. von J-Dämpfen wird das Cu ganz oder teilweise in durchscheinendes Kupferjodür umgewandelt, und dann werden die Newtonschen Farbenringe bestimmt. Aus einer Reihe verschiedentlich angeordneter Versuche ergab sich nun, daß Cu-Häutchen von $< 40\,\mu\mu$ Dicke durch J-Dämpfe nicht mehr angegriffen werden, obwohl sie sich beim Erwärmen an der Luft augenblicklich oxydieren. Die kleinsten Cu-Teilchen, die noch mit J-Dämpfen reagieren, sind also von der Größenordnung $40\,\mu\mu$ oder $5 \,.\, 10^{-13}$ mg. *A.*

G. Bredig und J. Weinmayr. Über die minimale Schichtdicke des katalytisch wirkenden Quecksilbers[5]. — Die Geschwindigkeit der katalytischen Zers. verd. wäss. H_2O_2-Lsgg. durch metallisches Hg ist nach Versuchen der Vff. unter sonst gleichen Umständen der benetzten Hg-Oberfläche proportional. In gleicher Weise katalytisch wirkt auch

[1] Chem. News **89**, 307; vgl. JB. f. 1903, S. 51 f. — [2] Chem. News **90**, 141—142. — [3] Vgl. das vorangehende Referat. — [4] Boltzmann-Festschrift 1904, S. 62—67. — [5] Daselbst, S. 839—847.

ein Gemisch von kolloidaler Au-Lsg. mit alkalischer $HgCl_2$-Lsg., in welchem sich die Vff. das reduzierte Hg auf Au-Kernen niedergeschlagen denken. Durch Vergleich der Wirksamkeit solcher kolloidaler Lsgg. auf H_2O_2 mit der Wirksamkeit bekannter Hg-Oberflächen berechnet sich die Oberfläche der kolloidalen Hg-Haut, und daraus unter gewissen Annahmen ihre Schichtdicke. Die letztere beträgt $3 . 10^{-8}$ cm, ist also von „molekularer Größenordnung“. Diese Schätzung wird auch durch Versuche über die geringsten noch katalytisch wirksamen Hg-Mengen gestützt. *A.*

A. Wieler. Über das Auftreten organismenartiger Gebilde in chemischen Niederschlägen [1]). — Kupfercarbonat zeigt unter dem Mikroskop zellenartige Struktur, ebenso auch frisch gefälltes Magnesiumcarbonat, Eisencarbonat, Cadmiumhydroxyd, Zinkphosphat und Calciumoxalat. Eine Erklärung für diese Erscheinung läßt sich noch nicht geben, dürfte aber für die mechanische Erklärung biologischer Erscheinungen von Wichtigkeit sein. Auch in einigen Mineralien wie Malachit und Dolomit läßt sich eine wabige Struktur nachweisen. *W. H.*

Paul Groth. Kristallstruktur und ihre Beziehung zur chemischen Konstitution [2]). — Vf. bespricht eingehend die Gesichtspunkte, die für die Entscheidung bei den im Titel angegebenen Fragen maßgebend sein sollen. Man hat mehr auf rein kristallographische Eigenschaften (optische, Ätzfiguren usw.) zu geben, als auf Schmelzkurven von Gemischen, da z. B. auch nicht isomorphe Stoffe zusammen kristallisieren können. *W. H.*

F. Garros. Plastizität von Silikaten und anderen Stoffen, Verschrumpfen, Verglühen, erdiger Geruch und Geschmack in keramischen Gegenständen [3]). — Vf. leitet eine Theorie ab, die alle im Titel genannten Eigenschaften von keramischen Stoffen zu erklären sucht. *W. H.*

J. Y. Buchanan. Über die Kompressibilität fester Körper [4]). — Vf. hat die Kompressibilität von Platin, Gold, Kupfer, Aluminium und Magnesium untersucht. Die absolute lineare Kompressibilität wurde direkt bestimmt bei Drucken von 200 bis 300 Atm. und einer Temperatur zwischen 7 und 11°. Folgende Resultate wurden erhalten:

	Kompressibilität	
	lineare	cubische
Platin	0,1835	0,5505
Gold	0,260	0,780
Kupfer	0,288	0,864
Aluminium	0,558	1,674
Magnesium	1,054	3,162

E. S.

Georg W. A. Kahlbaum. Über die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichtes. 1. Die Änderung des spezifischen Gewichtes beim Drahtziehen [5]). — Vf. hat schon früher gelegentlich seiner Arbeiten

[1]) Chemikerzeit. **28**, 1014—1015. — [2]) Chem. News **90**, 142—144. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1036—1040. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 296—310. — [5]) Ann. Phys. [4] **14**, 578—589.

über Metalldest. gefunden, daß das spez. Gew. von Metallstücken durch Pressen unter starkem Druck bis zu einem Maximum wächst, um dann bei Anwendung noch stärkerer Drucke (über 10000 Atm.) wieder kleiner zu werden. Unter Innehaltung aller Kautelen werden in der vorliegenden Mitteilung die Resultate an gepreßten Platindrähten wiedergegeben. Die Bestimmungen wurden durch Wägung in Luft und Wasser ausgeführt. Es ergab sich, daß z. B. ein Pt-Draht von 0,4 mm Stärke und dem spez. Gew. 21,4317 beim kalten Ziehen zu 0,1 mm nur noch das spez. Gew. 21,4133 zeigte. Durch Glühen stieg überraschenderweise das spez. Gew. wieder auf 21,4346. Auch der elektrische Leitungswiderstand wird durch einfaches Glühen des Drahtes beeinflußt. *W. H.*

Spring. Verminderung der Dichte durch Druck [1]). — Hierüber wurde schon im vorigen Jahre berichtet [2]). *Ba.*

W. Spring. Über die Zersetzung einiger saurer Sulfate durch mechanische Deformation [3]). — Vf. hatte früher [4]) gefunden, daß bei sehr starken Drucken manche festen Stoffe sich nicht weiter komprimieren lassen, sondern im Gegenteil eine Volumvergrößerung erfahren. Er schreibt das einer dem Schmelzen ähnlichen mechanischen Deformation der Molekularstruktur zu, einer Pseudoschmelzung. Es war zu erwarten, daß auch chemische Zerss. durch bloße Kompression, bzw. Deformation zu erreichen seien, und zwar auch dann, wenn der Ausgangsstoff ein kleineres Vol. einnimmt als die entstehenden. Zu den Versuchen dienten die sauren Sulfate der Alkalimetalle, die sämtlich ein kleineres Mol.-Vol. besitzen als die neutralen Sulfate + Schwefelsäure. Bei den hierfür ausgeführten D.-Bestimmungen fand sich die D. von $NaHSO_4$ bei 13° zu 2,435, in starker Abweichung gegenüber früheren Angaben. Die Substanzen wurden in Stahlcylindern durch einen nicht absolut dicht schließenden Metallkolben zusammengepreßt; der Boden des Cylinders hatte eine kleine Öffnung, durch die die Substanz „ausfließen“ konnte. Die Operation bestand also mehr in einer Knetung als in bloßer Kompression. Temperaturerhöhung war bei der kleinen Substanzmenge, der großen als Kühler wirkenden Metallmasse und der ganz allmählichen Drucksteigerung ausgeschlossen. $LiHSO_4$ wurde teilweise zers., indem eine an H_2SO_4 reichere Masse ausfloß und eine Li-reichere zurückblieb. Noch vollständiger war die Zers. bei $LiHSO_4 . H_2O$. Der feste Rückstand enthielt dabei 87 Proz. Li_2SO_4. Wasserfreies $NaHSO_4$ zeigte keine merkliche Zers., $NaHSO_4 . H_2O$ erst bei höherer Temperatur Wasserverlust. Noch saurere Natriumsulfate verlieren bei der Pressung mit dem Kristallw. die überschüssige H_2SO_4 bis zur Zus. $NaHSO_4$, bei höherer Temperatur geht der H_2SO_4-Verlust noch etwas weiter. Die Bisulfate von K, Rb und Cs erwiesen sich stabil, dagegen gab ein stärker saures Kaliumsulfat ebenfalls H_2SO_4 ab. Wird Natriumbisulfat im Gemisch mit Metalloxyden wie PbO, CuO, HgO, Ag_2O starken Drucken ausgesetzt, so findet nur dann Rk. statt, wenn, wie bei der geschilderten Versuchsanordnung, Gelegenheit zur Deformation gegeben ist. Es genügt sogar, schon $NaHSO_4$ mit CuO in einem Achatmörser energisch

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 1. — [2]) JB. f. 1903, S. 51. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 290—309; Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 187—201; J. Chim. phys. (Guye) 2, 499—514. — [4]) JB. f. 1903, S. 51.

zu verreiben, um vollst. Rk., kenntlich an der Farbenänderung und der völligen Löslichkeit des Prod., herbeizuführen. Die Versuche lassen wichtige Folgerungen für den Einfluß des Gebirgsdruckes auf Gesteinsveränderungen zu. *A.*

L. Maquenne. Schmelzpunktsbestimmung[1]). — Um die Ungenauigkeiten bei Schmelzpunktsbestimmungen von zersetzbaren Substanzen zu vermeiden, schlägt Vf. vor, stets den *augenblicklichen* Smp. zu bestimmen, d. h. die Temperatur, bei welcher die Substanz in weniger als einer Sekunde gerade noch schmilzt. Man kann dazu einen vom Vf. früher beschriebenen Metallblock verwenden. Man erhitzt langsam so lange, bis eine kleine Probe der Substanz in einer in dem Blocke befindlichen Höhlung sofort schmilzt, dann kühlt man ab und bestimmt die Temperatur, bei der das Schmelzen gerade noch momentan eintritt. Dies ist der gesuchte Smp. *W. H.*

G. Tammann. Über den Einfluß des Druckes auf den Schmelzpunkt des Zinnes und des Wismuts[2]). — Die Annahme, daß möglicherweise bei einigen Metallen durch hohen Druck neue allotrope Modifikationen zu erhalten seien, hat sich nicht bestätigt. Zur Ausführung der Versuche wurde das Metall in einem kleinen elektrisch heizbaren Ofen innerhalb des Druckgefäßes geschmolzen und die Abkühlungskurve des geschmolzenen Metalles mittels eines Thermoelementes gemessen. Für das *Wismut* wurde als größte Erniedrigung bei einem Druck von 2860 kg pro cm^2 eine Änderung des Smp. um 10,6° gefunden. Die Abhängigkeit der Änderung vom Druck läßt sich durch die Formel $\Delta_t = - 0{,}00386 \, . \, (p - 1)$ wiedergeben. Der Smp. des *Zinnes* wird durch Druck von 3125 kg um nur 6,75° erhöht. Die Formel für die Änderung des Smp. in Abhängigkeit vom Druck lautet für das Zinn: $\Delta_t = + 0{,}00216 \, (p - 1)$. Zum Schluß werden die direkt gefundenen Werte für den Einfluß des Druckes auf die Smpp. von Quecksilber, Kalium, Natrium, Zinn und Wismut mit den nach der Clausius-Clapeyronschen Formel berechneten Zahlen verglichen. Die Übereinstimmung ist beim Zinn und Wismut weniger gut als bei den leicht schmelzbaren Metallen. *W. H.*

G. Tammann. Über Glasbildung und Entglasung[3]). — Der Übergang eines Stoffes unterhalb seines Smp. aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand hängt von der Geschwindigkeit ab, mit der sich die Kristallkeime spontan bilden, und von der Geschwindigkeit, mit der die entstandenen Keime wachsen. Über die Ergebnisse der Untersuchungen des Vf. über diese beiden Geschwindigkeiten ist schon früher mehrfach berichtet worden; sie werden in dem Vortrage kurz zusammengefaßt. Bei der Entglasung treten oft beträchtliche Temperatursteigerungen auf, z. B. bei dem Natriumsilikat Na_2SiO_3, das, wenn es im amorphen Zustande auf 520° erwärmt wird, durch Kristallisation erglüht, indem seine Temperatur um 160° steigt. Der Vf. diskutiert sodann die Änderung der Viskosität der unterkühlten Massen, d. h. der Gläser, mit der Temperatur und den Einfluß der Gestalt dieser Kurve auf die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 471—474. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 54—60. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 532—538.

Entglasung. Es erscheint nicht unmöglich, durch schnelle Abkühlung alle Stoffe als Gläser zu erhalten. Leicht sind als Gläser zu erhalten viele Silikate, Metaphosphate, einige Vanadinate, manche Sulfide und Oxyde und einige nichtmetallische Elemente. Von organischen Verbb. sind Hydroxylverbb. leicht glasig zu erhalten, m-Verbb. leichter als o-Verbb. und diese leichter als p-Verbb. Borsäureanhydrid und Metaphosphorsäure sind bisher immer nur als Gläser erhalten worden. Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß der glasige Zustand unter Umständen stabiler ist als der kristallisierte. Doch ist kein Fall bekannt, bei dem der Energieinhalt im amorphen Zustande bei irgend welcher Temperatur kleiner wäre als der des Kristalls. Die Linien, die die Abhängigkeit des spez. Vol. eines Stoffes im kristallisierten und glasigen Zustande ausdrücken, scheinen sich bei leicht schmelzenden Stoffen beim absoluten Nullpunkte zu schneiden. Bei hoch schmelzenden Stoffen ist oft auch bei den tiefsten Temperaturen das Vol. des Glases größer als das der Kristalle. Bei Strontiummetaborat, $Sr(BO_2)_2$, schneiden sich die Kurven bei etwa 400°, so daß bei gewöhnlicher Temperatur das spez. Vol. des amorphen Stoffes kleiner ist als das des kristallisierten. Die spez. Wärme des Glases ist in der Nähe des Smp. immer größer als die des Kristalls, weit unterhalb des Smp. aber zuweilen etwas kleiner. *Bdl.*

W. Guertler. Über Entglasung [1]). — Vf. hat in Fortsetzung der Versuche Tammanns [2]) die Abhängigkeit der Kristallisation stark unterkühlter Schmelzen (amorpher Substanzen) von der Temperatur an den Salzen: Natriummetasilikat, Na_2SiO_3, Kobaltopyroborat, $Co_2B_2O_5$, Cuprimetaborat, CuB_2O_4, und dem Manganobiborat, MnB_4O_7, mittels des Thermoelementes studiert und graphisch dargestellt. Die Temperatur *b*, bei welcher die Entglasung beginnt, beträgt für Na_2SiO_3: $550^0 \mp 20^0$, für $Co_2B_2O_5$: $640^0 \mp 20^0$, für CuB_2O_4: $675^0 \mp 15^0$, für MnB_4O_7: $670^0 \mp 20^0$. Sie ist unabhängig von der Geschwindigkeit des Erhitzens. Die maximalen Temperaturen *c* betragen für CuB_2O_4 920°, für Na_2SiO_3 730°, für MnB_4O_7 830° und für $Co_2B_2O_5$ 780°. Die Differenz $c - b$, d. h. der während der Entglasung eintretende Temperaturanstieg steht in keinem Zusammenhang mit der Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Entglasung kann mit explosiv verlaufenden Vorgängen, bei denen ebenfalls ein metastabiles System bei bestimmter Temperatur in ein stabiles sich umwandelt, in Analogie gesetzt werden. *W. H.*

W. Guertler. Über die Schmelzpunkte der Mischungen der alkalischen Erden mit Borsäureanhydrid [3]). — Vf. hat die Abkühlungskurven für Schmelzen von Borsäureanhydrid mit Kalk, Strontian und Baryt untersucht, indem die Temperatur mittels eines Thermoelementes in gleichen Zeitintervallen bestimmt wurde. Bezeichnet man die Erdalkalien mit R'', so wurden die Pyroborate $2R''O.B_2O_3$, die Metaborate $R''O.B_2O_3$ und die Biborate $R''O.2B_2O_3$ vollzählig aus der Form der Schmelzkurven aufgefunden, von der Reihe der Orthoborate $3R''O.B_2O_3$ mit Sicherheit nur die Baryumverbindung $3BaO.B_2O_3$ nachgewiesen. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 268—279. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 337—354.

Friedrich Dreyer. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit binärer Schmelzen[1]). — Vf. zieht aus seinen Versuchen über die Beeinflussung der K.-G. des *Formanilids* durch Beimengungen folgende Schlüsse: 1. Bei Badtemperaturen, die dem fallenden Ast der K.-G.-Kurve entsprechen, erniedrigen einige Beimengungen die K.-G. des Formanilids, andere erhöhen sie. Auf dem steigenden Aste der K.-G.-Kurve tritt, soviel bekannt, immer eine Erniedrigung ein. 2. Die Verminderung der K.-G. beim Hinzufügen von Fremdstoffen läßt sich im allgemeinen nicht als eine Temperaturerniedrigung an der Kristallisationsgrenze, entsprechend dem Gesetze von Raoult, auffassen. *W. H.*

M. Padoa und D. Galeati. Über die Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit durch fremde Substanzen[2]). — Als Erniedrigung der Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) ist zu betrachten die Differenz zwischen der maximalen K.-G. des reinen Stoffes und der Lsg. Diese Differenz soll nach Pickardt der Quadratwurzel aus der Konz. proportional sein. Vff. prüfen diese Regel an Gemischen einer großen Reihe von Substanzen mit α-Naphtylamin, Diphenylamin, Benzil und Benzophenon. Nur in den wenigsten Fällen trifft die Pickardtsche Regel zu, die Verhältnisse liegen viel komplizierter. *W. H.*

C. Zenghelis. Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur[3]). — Alle festen Körper besitzen einen gewissen Dampfdruck, welcher um so kleiner ist, je tiefer die Temperatur unter dem Smp. liegt. Die Existenz einer Verdampfung der festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur hat Vf. direkt nachweisen können, indem er die Dämpfe durch einen anderen Stoff absorbierte. Als geeignetstes Absorptionsmittel erwies sich das Silber in kristallisierter oder Blattform. Es bilden sich Legierungen des Silbers mit dem Metall der betreffenden Verbb. (Oxyde, Sulfide, Carbonate, Halogenide usw.), welche im allgemeinen goldähnliche Farbe besitzen. Die Verdampfung findet in feuchter Luft lebhafter und schneller statt als in trockener Luft. *E. S.*

Eutektische Mischungen. Feste Lösungen.

N. v. Wittorff. Das Schmelzpunktdiagramm der Gemische von N_2O_4 und NO[4]). — Die Existenz der Verb. N_2O_3 war bisher weder in der gasförmigen, noch der flüssigen, noch auch der festen Phase sicher erwiesen. Vf. sucht die Frage durch das Studium der Schmelzkurve für Gemische von Stickstoffdioxyd und Monoxyd zu entscheiden, indem die Smpp. von reinem Dioxyd bzw. Tetroxyd, von reinem Monoxyd und von Gemischen in verschiedenen Verhältnissen mittels Thermoelementes in geeigneten App. bestimmt wurden. Die Schmelzkurve besteht aus zwei Zweigen. Längs des einen kristallisiert N_2O_4, längs des anderen scheiden sich blaue Kristalle von *Salpetrigsäureanhydrid*, N_2O_3, ab. Beide schneiden sich an einem eutektischen Punkte bei — 112°. Der Smp. des reinen N_2O_3 liegt bei — 103°. *W. H.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 467—482. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, II, 107—111. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 219—224. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 85—92.

A. Ussow. Über die Erstarrung und die Umwandlungen der Gemische von Silbernitrat und Kaliumnitrat[1]). — Kaliumnitrat bildet ebenso wie Thalliumnitrat mit Silbernitrat ein Doppelsalz im Verhältnis 1 : 1. Vf. untersucht die Existenzbedingungen für das Salz $KNO_3.AgNO_3$. Es werden die Erstarrungstemperaturen für die Mischungen der beiden Komponenten festgestellt und in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Die Kurve besteht aus drei Zweigen, deren mittlerer dem Doppelsalze entspricht. Unterkühlen ist durch Impfen mit den betreffenden Kristallen vermieden. Die Verhältnisse sind komplizierter durch die Existenz je zweier Modifikationen der beiden Einzelsalze. Mischkristalle bilden sich nicht. Das Doppelsalz $AgNO_3.KNO_3$ besitzt keinen eigentlichen Smp. Aus den Schmelzen können sich folgende feste Phasen abscheiden: 1. Reines Silbernitrat Modifikation I; 2. desgl. Modifikation II (Umwandlungstemp. 159,8°); 3. Kaliumnitrat Modifikation I; 4. reines Doppelsalz; 5. Doppelsalz + Silbernitrat II; 6. Doppelsalz + Kaliumnitrat I; 7. Doppelsalz + Kaliumnitrat II. Die Resultate sind durchaus analog den mit Thalliumnitrat erhaltenen. *W. H.*

J. H. L. Vogt. Über die Beziehung zwischen den Schmelzpunkten der Mineralien und deren Kristallisationsfolge in Silikatschmelzlösungen und Eruptivmagmen[2]). — Aus van 't Hoffs Gesetz über die mol. Schmelzpunktserniedrigung, sowie den experimentellen Untersuchungen des Vf. geht hervor, daß das eutektische Gemisch zweier Mineralien dem Mineral mit dem niedrigsten Smp. am nächsten liegt. Die Zus. der Lsg. der beiden Mineralien in Beziehung zu dem eutektischen Gemisch ist entscheidend für die Kristallisationsfolge derselben. Durch Druck bis zu 2000 Atm. wird die Lage des eutektischen Gemisches sowie der Schmelzpunktsunterschied zwischen Mineralien mit weit voneinander liegenden Smpp. nicht wesentlich verändert. Aus physikalisch-chemischen Gesichtspunkten muß Rosenbuschs Deutung der Gesetze der Kristallisationsfolge, sowie seine Kerntheorie fallen gelassen werden. *E. S.*

H. Gillot. Zur Kenntnis der Eigenschaften von Mischungen. Der Schmelzpunkt einiger Zuckermischungen[3]). — Vf. hat die Smpp. von binären Gemischen von *Zuckern* (Glucose, Lactose, Saccharose, Mannit, Dulcit u. s. f.) in einer großen Anzahl von Versuchen bestimmt. In allen Fällen trat eine beträchtliche Smp.-Erniedrigung ein, gleichgültig ob die zugesetzte Verb. höher oder niedriger schmolz als die reine Komponente. In keinem Falle lagen die Smpp. wie bei isomorphen Mischungen auf der die Smpp. der reinen Komponenten verbindenden Geraden. Mit Ausnahme der Systeme Saccharose-Lactose und Saccharose-Dulcit besitzen die Schmelzkurven Knickpunkte, welche auf die Anwesenheit bestimmter chemischer Verbindungen hindeuten. Im Falle Saccharose-Lactose besteht die Kurve aus zwei Zweigen, die sich in einem eutektischen Punkte schneiden. Die Eigenschaften dieser Gemische entsprechen durchaus den bei Legierungen aufgefundenen Tatsachen. *W. H.*

A. Saposchnikow. Über die Schmelzgemische der Nitrophenole mit Naphtalin[4]). — Vf. hat in Gemeinschaft mit W. Rdultowsky die

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 419—428. — [2]) Centralbl. Min., Geol. u. Paläont. 1904, S. 49—50. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 834—854. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 688—696.

Erstarrungskurven für Pikrinsäure und Naphtalin festgelegt. Aus der Form der Kurve folgt, daß eine Molekularverb. der beiden Substanzen auftritt, welche mit den beiden Komponenten Lsgg. zu bilden vermag. Dinitrophenol und Naphtalin bilden ebenfalls eine Molekularverb., wie Vf. mit P. Gelvich zeigt. Die Verb. besitzt einen bestimmten Smp., der auf Zusatz einer der beiden Komponenten erniedrigt wird. Hierbei treten keine festen Lsgg., sondern nur eutektische Gemische der Verb. mit ihren Komponenten auf. Orthonitrophenol und Naphtalin bilden keine Verb. (P. Gelvich) und lösen sich in der festen Phase nicht. Es wurden nur die Erstarrungskurven der reinen Komponenten erhalten, die sich im eutektischen Punkte (32,8 Proz. Naphtalin) schneiden. Trinitrokresol (Rdultowsky) verhält sich vollkommen analog der Pikrinsäure. *W. H.*

Moissan und O'Farrecley. Über die Destillation einer Mischung von zwei Metallen[1]). — Die Vff. benutzen den elektrischen Ofen zum Studium der Dest. je zweier Metalle mit weit auseinander liegendem Sdp. 1. Eine Cu-Zn-Legierung mit 60 Proz. Cu ergab bei Behandlung mit 450 Amp. bei 110 Volt schon nach einer Minute eine fast vollständige Trennung beider Metalle durch Dest.; Zn destilliert ab. 2. Cu-Cd-Legierung (75 Proz. Cu, 25 Proz. Cd). Auch hier war die Trennung fast quantitativ; zwei Proben des Rückstandes nach verschiedener Destillationsdauer ergaben nur noch Spuren von Cd. 3. Cu, Pb (80 Proz. Cu, 20 Proz. Pb). Eine Probe nach 2 Min. enthielt 14,7 Proz. Pb, nach 5 Min. 5,2 Proz., nach 8 Min. nur mehr 0,8 Proz. Pb. 4. Sn, Pb. Im Rückstand bleibt Sn fast rein zurück. 5. Cu, Sn. Ist Cu in Überschuß, so nimmt der Sn-Gehalt, ist hingegen Sn im Überschuß, so nimmt der Proz.-Gehalt an Cu im Rückstande zu; dieses Verhalten führt zur Vermutung, daß eine Mischung existieren muß, die unverändert abdestilliert. Diese Mischung entspricht der wohldefinierten und kristallisierten Verb. SnCu. Auffallend ist, daß der Sdp. von Sn oberhalb desjenigen von Cu liegt, obwohl Sn bei 226°, Cu erst bei 1056° schmilzt. — Die Dest. von Metallen verläuft also ganz analog wie eine fraktionierte Dest.; mit dem Fortschritte derselben verändert sich die Zus. des Rückstandes und des Destillates. Cu, Pb verhalten sich bei der Dest. wie zwei nur teilweise mischbare Fll., z. B. wie W. und Ä.; Sn, Pb dagegen wie eine Lsg. von W. und A., Cu, Sn wie eine Lsg. von W. und Ameisensäure; es existiert für sie eine, wenn auch sehr hohe Temperatur, bei welcher beide Stoffe denselben Dampfdruck besitzen. *E. A.*

E. Maey. Das spezifische Volumen als Bestimmungsmerkmal chemischer Verbindungen unter den Metallegierungen. II. Auf Grund neuer Beobachtungen der Dichte einiger Legierungen[2]). — Bei denjenigen Legierungen, welche nur mechanische Gemenge sind, kann das spez. Vol. nur auf etwa 1 Proz. genau nach der Mischungsformel berechnet werden. Treten plötzliche erhebliche Volumänderungen auf, so sind diese hauptsächlich auf Verbb. zurückzuführen. Vf. hat eine große Anzahl von Legierungen in dieser Weise untersucht und folgende acht Verbindungen feststellen können: Sb_3Zn_2, Sb_2Cd_3, $SbAg_3$, $SbCu_3$,

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1022—1026; Compt. rend. 138, 1659—1664. —
[2]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 200—218.

$AgZn_4$, $AgCd_2$ (oder $AgCd_3$), $CuCd_2$, $AgHg$. Die Volumkurven der Zink- und Cadmiumamalgame, sowie der Cadmium-Zink-, Wismut-Zink- und Blei-Zink-Legierungen zeigten keine chem. Verb. an. *E. S.*

C. van Eyk. Eine Methode, um Kristalle aus Legierungen abzuscheiden[1]). — Vf. hat ein neues Verfahren ausgearbeitet, um die Konstitution von Metallegierungen durch Absondern der beim Erstarren aus der Schmelze sich abscheidenden Kristalle zu ermitteln. Die Legierung befindet sich in einer in der Mitte kapillar verengerten, luftleer gepumpten Röhre aus schwer schmelzbarem Glase. Letztere wird in einem kleinen elektrischen Ofen, der in eine Zentrifuge eingesetzt ist, auf die Temperatur erhitzt, bei welcher sich Kristalle aus der Schmelze ausscheiden. Eine vollständige Befreiung der Kristalle von der Mutterlauge wird allerdings nicht erreicht, jedoch läßt die Methode erkennen, ob reine Metalle, Verbb. oder Mischkristalle sich aus einer Legierung ausscheiden. *E. S.*

Garnett. Farben in Metallgläsern und Metallhäutchen[2]). — Vf. sucht eine Erklärung zu geben für die von Siedentopf und Zsigmondy beobachteten Phänomene. Er zeigt, daß die Metallpartikelchen im Goldrubinglas kugelförmige Gestalt besitzen, wenn der Durchmesser kleiner ist als 10^{-5} cm. Diese Tatsache wirft einiges Licht auf die Art und Weise, wie die Metalle aus der Lsg. kristallisieren. Die Metallteilchen nehmen zuerst unter dem Einfluß der Oberflächenspannung kugelförmige Gestalt an, um erst bei fortschreitendem Anwachsen in den kristallinischen Zustand überzugehen. Vf. unterwirft dann die optischen Eigenschaften von Medien, die Metallkügelchen enthalten, einer eingehenden Untersuchung. *E. S.*

W. Campbell. Strukturänderung in der festen Phase[3]). — Metalle und Legierungen können auch noch im festen Zustande Veränderungen erleiden 1. durch mechanische Bearbeitung, 2. durch Diffusion (Entmischung oder dgl.), 3. durch Umwandlung in allotrope Modifikationen u. s. f. bei Temperaturänderungen. Vf. studierte von diesen Gesichtspunkten aus die Legierungen von Kupfer und Aluminium, Kupfer und Zinn, sowie Eisen und Kohlenstoff. Die Legierungen werden metallographisch untersucht, die Mikrographien wiedergegeben und diskutiert. Bezüglich der Al-Cu-Legierungen vgl. das folgende Referat. Bezüglich der beiden anderen Systeme werden die Resultate Heycocks und Nevilles (Cu-Sn) und Roozebooms (Fe-C) wiedergegeben. Ferner bringt Vf. die Werte für mehrere physikalische Daten (Elastizitätskoeffizient u. s. f.) für in Luft und Wasser gekühlte Stahle für verschiedene Temperaturen. Der Einfluß des Walzens ist um so günstiger (Vergrößerung der Festigkeit), je tiefer die Temperatur war. Parallel mit der Vermehrung der Festigkeit geht eine Verfeinerung der Mikrostruktur. *W. H.*

William Campbell. Über die Struktur von Legierungen. II. Aluminiumlegierungen[4]). — Vf. hat die Struktur von Al-Cu-Legierungen mikrophotographisch studiert und kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Die

[1]) Zeitschr. Krist. u. Miner. **39**, 394—395. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 443—445. — [3]) J. Frankl. Inst. **158**, 161—184. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1290—1306.

Reihen von 0 bis 54 Proz. Cu bilden eine einfache Folge von Legierungen mit einem eutektischen Punkt bei etwa 32 Proz. Cu. Von 0 bis 32 Proz. Cu finden sich Körnchen und Dendriten von Al in zunehmender Grundmasse. Zwischen 32 und 54 Proz. zeigen sich Kristalle der Verb. Al_2Cu, während die aus dem eutektischen Gemisch bestehende Grundmasse abnimmt. In keinem Falle sind die Dendriten oder Kristalle rein, sondern enthalten etwa 2 Proz. Cu bzw. Al, wie es für den Fall einer festen Lsg. zu erwarten ist. 2. Von 54 Proz. Cu aufwärts finden wir eine abnehmende Grundmasse von Al_2Cu, während eine neue Komponente in Dendriten, dann in unregelmäßigen Massen zunimmt, bis bei etwa 78 Proz. Cu die Legierungen homogen werden. 4. Die Legierungen bleiben von 78 bis etwa 83 Proz. Cu homogen (von Al_2Cu_3 bis $AlCu_2$). 4. Ob in dieser neuen Komponente die Verb. AlCu, Al_2Cu_3 oder $AlCu_2$ vorliegt, bleibt unentschieden, da in allen Fällen sich feste Lsgg. bilden. Möglicherweise sind auch gleichzeitig zwei isomorphe Stoffe zugegen. 5. Über 83 bis etwa 90 Proz. Cu erstarren die Legierungen als feste Lsgg., die bei niedrigerer Temperatur sich umwandeln, je nachdem die Legierung mehr oder weniger als 87 Proz. Cu (eutektische Mischung) enthalten. Die Umwandlung ist ähnlich wie beim Stahl und den Bronzen. 6. Von 92 bis 100 Proz. Cu bilden die Legierungen eine Reihe mit Kupfer isomorpher fester Lsgg., die sich in festem Zustande nicht mehr entmischen. *W. H.*

William Campbell. Über die Struktur von Legierungen. II. Einige ternäre Legierungen von Zinn und Antimon [1]). — Vf. untersuchte die Struktur ternärer Legierungen, die durch Zusammenbringen einer Legierung von 25 Proz. Sb und 75 Proz. Sn mit wechselnden Mengen anderer Metalle dargestellt wurden. Bringt man 90 Proz. der Sb-Sn-Legierung mit 10 Proz. anderer Metalle zusammen, so lassen sich drei Typen unterscheiden: 1. Blei und Wismut: Würfel der Verb. SbSn befinden sich in einer Grundmasse von Zinndendriten, umgeben von der eutektischen Mischung von Zinn und dem dritten Metall. 2. Kupfer und Silber: Würfel von SbSn und Kristalle einer Verb. von Zinn und dem dritten Metall sind eingebettet in das eutektische Gemisch von Zinn und der neuen Verb. 3. Es bildet sich eine Verb. von Antimon und dem dritten Metall. Die Grundmasse besteht a) aus Kristallen des dritten Metalls im eutektischen Gemisch mit Zinn-Aluminium; b) aus Kristallen von SbSn und einer zinnreichen festen Lsg.: Zink und vielleicht Cadmium. Arsen gehört wahrscheinlich zu einer Untergruppe von 2. *W. H.*

E. S. Shepherd. Thermometrische Analyse fester Phasen [2]). — Vf. wendet die von Bancroft angegebene thermometrische Analyse fester Phasen, welche unter Vermeidung quantitativer Analysen aus den thermometrischen Werten (Erstarrungskurven) Schlüsse auf die Zus. von Ausgeschiedenem und Mutterlauge zu ziehen gestattet, speziell auf die von Heycock und Neville studierten Erstarrungskurven für die Legierung Sn-Au-Cd an. Die eingehende Diskussion und Umrechnung der Versuchsergebnisse, die ohne Tabellen und Kurven nicht

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1306—1315. — [2]) J. physic. Chemistry **8**, 92—115.

wiederzugeben ist, führte zu dem Resultat, daß als feste Phasen Sn, Au, AuCd und $AuCd_3$ anwesend sind. Die Existenz von AuCd läßt sich auch in Lsgg. anderer Metalle als Zinn (Pb, Tl) nachweisen. Gold und Aluminium in Zinn ergaben u. a. als feste Phase die Verb. $AuAl_2$. *W. H.*

E. S. Shepherd. Aluminium-Zinnlegierungen[1]). — Vf. stellt die Daten für die Erstarrungskurven und Dichten der Aluminium-Zinnlegierungen zusammen. Es ergab sich, daß für die Existenz der Verbb. AlSn bzw. $SnAl_4$ keinerlei Anhaltspunkte vorliegen. Die Schmelzpunktskurve besitzt weder einen auf die Anwesenheit zweier Fl.-Schichten hindeutenden Zweig, noch ein der Verb. AlSn entsprechendes Maximum. Analytisch ließ sich die Existenz einer festen Lsg. mit etwa 20 Proz. Sn nachweisen. *W. H.*

E. S. Shepherd. Die Konstitution der Kupfer-Zinklegierungen[2]). — Vf. findet, daß bei den Cu-Zn-Legierungen 6 verschiedene feste Phasen zu unterscheiden sind, was an der Hand von Diagrammen und Photogrammen erläutert wird. Roberts-Austen[3]) hatte nur 5 Phasen angegeben, da ein Quadrupelpunkt unbeachtet geblieben war. Die Legierungen sind nicht als chemische Verbb., sondern als feste Lsgg. aufzufassen. Ihre Farbe variiert von rot (Kupfer), rötlich gelb, gelbrot, silbern, silbergrau, blaugrau zu reiner Zn-Farbe. *Si.*

Kirke Rose. Einige Eigenschaften der Silber-Cadmiumlegierungen[4]). — Silber und Cadmium bilden die Verbb. $AgCd_3$, Ag_2Cd_3, AgCd, Ag_3Cd_2, Ag_2Cd und Ag_4Cd. Die Legierungen mit einem Silbergehalt bis zu 25 Proz. bestehen im festen Zustande aus Kristallen von $AgCd_3$ in einer Mutterlauge von Cadmium. Beträgt der Silbergehalt 25 bis 40 Proz., so enthält die Legierung die Verb. Ag_2Cd_3 in einer hauptsächlich aus $AgCd_3$ bestehenden Grundmasse. Legierungen mit ungefähr 50 Proz. Silber bestehen aus Kristallen eines silberreichen Bodenkörpers in einer Grundmasse von der Zus. $AgCd_3$. Das eutektische Gemisch erstarrt bei 420°, fast 300° unterhalb des Erstarrungspunktes der Kristalle. Die Legierungen mit 50 bis 60 Proz. Silber bestehen — oberhalb 420° — aus einem Gemisch zweier verschiedener fester Lösungen, von denen die eine hauptsächlich die Verb. AgCd, die andere Ag_3Cd_2 enthält. Sind mehr als 80 Proz. Silber vorhanden, so bilden die Legierungen im festen Zustande eine einzige feste Lsg., sind homogen und gleichförmig und eignen sich daher sehr gut als Material zur Herstellung von Probeplatten. *E. S.*

Arthur J. Hiorns. Legierungen von Kupfer und Arsen[5]). — Vf. hat die Erstarrungskurve für *Kupfer-Arsen-Legierungen* bestimmt und aus deren Verlauf das Vorhandensein chemischer Verbb. erkennen können. Den maximalen Gehalt an Arsen weist die Verb. mit 41 Proz. As auf. Die für manche Legierungen charakteristischen Ätzfiguren wurden mikrographisch aufgenommen. *E. S.*

W. Guertler und G. Tammann. Über die Legierungen des Kobalts und Nickels[6]). — Zur Entscheidung der Frage, ob in den

---

[1]) J. physic. Chemistry **8**, 233—247. — [2]) Daselbst, S. 421—435. — [3]) 4. Report of the Alloys Research Committee. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 218—230. — [5]) Chem. News **89**, 200—201. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 353—362.

gemeinsamen Schmelzen der beiden Metalle vielleicht chemische Verbb. auftreten, wurde die Schmelzkurve der Legierungen festgelegt. Es resultierte annähernd eine Gerade von der Form: $\Delta_{t_0} = 0,35\,p$, worin Δ_{t_0} die Erhöhung des Smp. von reinem Nickel durch den Prozentgehalt p an Kobalt bedeutet. Die beiden Metalle bilden also eine stetige Reihe von Mischkristallen. Vom *Nickel* ist ferner bekannt, daß es bei 323° in eine zweite, nicht magnetisierbare Modifikation übergeht. Das gleiche gilt für das *Kobalt*, dessen Umwandlungspunkt allerdings viel höher, bei 1150°, liegt. Dementsprechend erhöhte ein Zusatz von 10 Proz. Co den Umwandlungspunkt des Nickels um 60 bis 100°. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß die Legierungen über den Umwandlungspunkt erhitzt und mittels eingeführten Thermoelementes die Temperaturen abgelesen wurden, bei welchen gerade Einw. auf eine Magnetnadel eintrat. Das Pyrometer wurde durch Best. der Smpp. von Antimon und Gold geeicht. Aus dem regelmäßigen Verlauf der Umwandlungskurve folgt, daß die Schmelzen ihre Zus. beim Erstarren nicht wesentlich ändern. Es wird also das Ergebnis des Studiums der Erstarrungskurve selbst gut bestätigt. *W. H.*

Fr. Heusler. Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen [1]. — Bei Bronzeguß vermeidet man die Bildung von Cu_2O durch Zusatz von Phosphorkupfer. Eine solche Bronze ist am besten, wenn sie keinen O, aber auch keinen P mehr enthält, was praktisch kaum möglich sein wird. Man hat deshalb in der Technik anstatt des Phosphorkupfers Mangankupfer mit 30 Proz. Mn oder Manganzinn als red. Zusatz beim Bronzeguß benutzt, wobei ein Mn-Überschuß nicht schädlich wirkt. Solche schwach Mn-haltige Cu-Sn-Bronzen werden nach einem Vorschlage von C. Heusler als gewöhnliche Manganbronzen bezeichnet. Ein 4 bis 6 Proz. Mn enthaltendes Mangankupfer, sog. *„reine Manganbronze"*, findet als Stehbolzenmaterial der Lokomotiven praktische Verwendung, da es bei 200° dieselbe Festigkeit wie bei Zimmertemp. zeigt. Als *Manganin* wird in Dillenburg ein Mangannickelkupfer fabriziert, das wegen seiner geringen Thermokraft gegen Cu beim Bau elektrischer Meßinstrumente und Nebenschlußwiderstände als Normalmaterial Eingang gefunden hat. Vf., der durch Zufall bei einer Legierung von Mn und Sn magnetische Eigenschaften konstatierte, hat eine Reihe solcher magnetischen Legierungen von Mn mit Sn, Al, As, Bi, Sb und B hergestellt. Reines Mn, Ferromangan, Manganstahl, Phosphormangan, sowie C- bzw. Si-haltiges Mn sind unmagnetisch. Vf. hat nun speziell bei den *Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen* das Maximum der Magnetisierung geprüft und gefunden, daß letztere Eigenschaft bei gleichem Mn-Gehalt mit steigendem Al zunimmt und das Maximum erreicht wird für einen bestimmten Mn-Gehalt, wenn der Al-Gehalt rund die Hälfte vom Mn-Gehalt beträgt. Legierungen, die weniger als 10 Proz. Mn und 5 Proz. Al enthalten, sind praktisch als unmagnetisch zu bezeichnen. Vf. konstatierte ferner eine Analogie gewisser Mn-Legierungen mit Mn-Salzlsgg., da letztere wie Eisensalzlsgg. magnetische Eigenschaften besitzen. Bei den Manganaluminiumbronzen bleiben diese magnetischen Eigenschaften auch dann bestehen, wenn noch andere,

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 17, 260—264.

für sich unmagnetische Metalle eingeführt werden. Eine Erhöhung der Magnetisierbarkeit erzielt man z. B. durch Pb-Zusatz, allerdings wird hierdurch die Lage der Umwandlungspunkte, jenseits welcher die Bronzen unmagnetisch sind, sehr stark heruntergesetzt. Zum Schluß verweist Vf. auf die praktische Verwendbarkeit von Manganaluminiumgußbronzen, die bei 300° ihre Festigkeitseigenschaften nicht verlieren und sich deshalb zum Guß von Stopfbüchsen und ähnlichen Teilen von Heißdampfmaschinen eignen. *Tr.*

R. A. Hadfield. Darstellung magnetischer Legierungen aus nicht magnetischen Metallen[1]). — Vf. wiederholt im wesentlichen die Mitteilungen von Heusler[2]). Dieser hatte gefunden, daß Mn, das zusammen mit Fe bekanntlich unmagnetische Legierungen liefert, mit den unmagnetischen Metallen Cu und Al, die allein keine magnetische Legierung bilden, eine magnetische Legierung ergab. Dewar hat versucht, ob Mn- ebenso wie Fe-Ni-Legierungen bei niederer Temperatur (— 60 bis — 80°) unmagnetisch werden. Der Versuch war aber erfolglos. Die Magnetisierbarkeit der Mn-Cu-Al-Legierung nimmt mit wachsendem Al-Gehalt zu und erreicht bei 14 Proz. Al ihr Maximum. Die Magnetisierbarkeit verschwindet durch Erwärmen auf 170° und nachfolgendes Abschrecken, kommt aber wieder, wenn auf 80 bis 150° erwärmt wird. Einführung anderer Metalle, z. B. von Pb und Sn, hebt die magnetischen Eigenschaften nicht auf, Pb erhöht sie sogar noch etwas. Legierungen von Sb, Mn ohne Cu sind ebenfalls magnetisch. *H. D.*

G. Fernekes. Die Wirkung von Amalgamen auf Lösungen (Erwiderung an G. McP. Smith)[3]). — Im *Baryumamalgam* läßt sich das Ba nicht durch Na oder K durch Einw. der betr. Salzlsg. ersetzen, wie es Smith nach der Ionentheorie für möglich gehalten hatte. Diese Tatsache, sowie der Umstand, daß Baryumamalgam auf reines Wasser viel schneller wirkt als auf Lsgg. von KCl oder NaCl, sprechen sehr für die Richtigkeit der Theorie von Kahlenberg, nach welcher die Frage des Austausches des Metalls eines Amalgams gegen ein anderes durch die Gesetze der chemischen Affinität geregelt wird. Ba hat eine sehr große Verwandtschaft zu Hg, und die Bildungswärme des Baryumamalgams übertrifft bei weitem die des Natrium- oder Kaliumamalgams. *E. S.*

Paul Rohland. Über einige Härtungsvorgänge[4]). — Härtung ist auf Lsg. zurückzuführen, wie man z. B. im Falle des Stahles an der Beeinflussung des elektrischen Leitungswiderstandes auf Zusatz anderer Substanzen nachweisen kann. Äquivalente Mengen verschiedener Stoffe geben die gleiche Änderung. Die Veränderung geht bis zu einem bestimmten Maximum, das durch die begrenzte Löslichkeit der betr. Substanz bedingt ist. Dieselbe Rolle wie im Falle des Eisens der Kohlenstoff spielt bei dem Portlandcement der Kalk, bei dem Ultramarin das Natriumoxyd. Härtung tritt ein, wenn Gelegenheit zur Bildung einer verd. festen Lsg. gegeben ist. *W. H.*

P. Rohland. Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge[5]). — Alle Hydratationsvorgänge verlaufen freiwillig; ihre Rk.-Geschwindigkeit

---

[1]) Chem. News **90**, 180. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) J. physic. Chemistry **8**, 566—570. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 569—571. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 893—900.

ist durch Katalysatoren positiv und negativ leicht zu verändern und von der Temperatur sehr abhängig. An der Rk. nimmt stets eine Wassermolekel als solche teil. Hydratations- und Erhärtungserscheinungen, die als „*Abbindeprozeß*“ zusammengefaßt werden, sind wohl voneinander zu trennen, denn nicht alle Hydratationsvorgänge sind mit einer Erhärtung verbunden. Die Wirkung der Katalysatoren auf Hydratationen läßt sich auf Änderungen des Lösungsdruckes zurückführen. Eine Erhärtung kann nur erfolgen, wenn sich eine feste Lsg. bilden kann. Die Arbeit enthält viele Einzelheiten zu den erwähnten Betrachtungen, die am Gips, Mörtel und Cement erläutert werden. *Hz.*

Eduard Jordis. Über Hydratations- und Erhärtungsvorgänge. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn P. Rohland [1]). — Gegenüber Rohland [2]) betont Vf., daß bei der Erhärtung von *Cement* nicht 2, sondern mindestens 4 Vorgänge zu unterscheiden seien, nämlich: 1. Die Zerss., welche das W. am Cementmehl bewirkt; 2. die Rkk. der Zers.-Prodd. aufeinander, besonders veranlaßt durch das hydrolytisch entstandene $Ca(OH)_2$; 3. die Hydratation, d. h. Aufnahme von Kristallwasser durch die vorhandenen Stoffe; 4. die Erhärtung der Rk.-Masse. Die Begriffe des „Lösungsdruckes“ und der Katalyse seien fälschlich angewandt und die Parallele zwischen der Erhärtung des Cements und dem Härten des Stahles verfehlt. *A.*

Rud. Wegscheider. Über die Größe der Kristallmoleküle [3]). — Es wird eine neue Theorie der *isomorphen Mischkristalle* entwickelt, die von folgenden Voraussetzungen ausgeht: 1. Isomorphe Mischungen sind feste Lsgg.; 2. sämtliche Moleküle eines Mischkristalles sind ähnlich zusammengesetzt; 3. der Mischkristall besteht aus den Molekülen X_n, X_{n-1}, Y, ..., $X_\alpha Y_{n-\alpha}$, ..., $X Y_{n-1}$, Y_n, zwischen denen sich Gleichgewichte einstellen. Unter X und Y sind die gewöhnlichen chemischen Formeln der Bestandteile des Mischkristalles verstanden. Y bedeutet im Mischkristall das Lösungsmittel und hat darin die Molekülformel Y_n, wo n eine ganze Zahl ist; auch X muß dann nach 2. im Mischkristall die Formel X_n besitzen. Die Verbb. von X und Y entsprechen der allgemeinen Formel $X_\alpha Y_{n-\alpha}$, wo für α alle ganzen Zahlen zwischen 0 und n möglich sind. Vf. zeigt, daß die Annahme zusammengesetzter Kristallmoleküle mit den Tatsachen besser in Einklang zu bringen ist als die gewöhnlich gemachte Annahme von der Existenz einfacher Moleküle. *E. S.*

A. Johnsen. Die anomalen Mischkristalle [4]). — 1. Salmiakmischkristalle: Lsgg. von Salmiak und Eisenchlorid geben Fe-reichere Kristalle bis zum Doppelsalz $FeCl_3 . 2 NH_4Cl . H_2O$. Nach den Analysen dürfte es unwahrscheinlich sein, daß hier isomorphe Mischungen vorliegen. Mit Eisenchlorür wurde ein Doppelsalz $FeCl_2 . NH_4Cl . 6 H_2O$ erhalten. Für dieses Salz wie für die übrigen beschriebenen Verbb. werden die kristallographischen Konstanten mitgeteilt. Manganchlorür ergab ein monoklines Doppelsalz $MnCl_2 . 2 NH_4Cl . 2 H_2O$. $NiCl_2$ gibt ein Doppelsalz $NiCl_2 . NH_4Cl . 6 H_2O$, bläulichgrüne, monokline Würfel.

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 938—940. — [2]) Daselbst, S. 893; siehe das vorstehende Referat. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 367—372. — [4]) N. Jahrb. f. Miner. 2, 93—138; Ref. Chem. Centr. 75, I, 742—743.

Chromchlorid gab nur Mischkristalle, Cadmiumchlorid das Doppelsalz $CdCl_2 . NH_4Cl$. Zinkchlorid lieferte $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$, Sublimat das rhombische Doppelsalz $HgCl_2 . 2NH_4Cl . H_2O$; eine analog konstituierte Verb. wurde auch mit Zinnchlorür erhalten. 2. Für massenisomorphe Körper, die nicht ganz analoge Konstitution besitzen, aber in der Hauptsache aus den gleichen Elementen zusammengesetzt sind, muß noch Material herbeigeschafft werden. 3. Bei den Zeolithen müssen die Gleichgewichtsverhältnisse zwischen gleichen und ungleichen Kristallmoll. erst physikalisch bearbeitet werden. 4. Die dilut gefärbten Kristalle von Sénarmont und Gaubert gehören nach der Phasenlehre nicht mehr zu den festen Lsgg. *W. H.*

F. W. Küster. Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an „festen Lösungen". 3. Mitteilung. Die isomorphen Mischungen von p-Dichlorbenzol mit p-Dibrombenzol und von s-Trichlorphenol mit s-Tribromphenol. Nach der Dissertation von Walter Würfel[1]). — Die Smpp. der Mischungen von *p-Dichlor-* und *p-Dibrombenzol* bilden eine kontinuierliche, zwischen den Smpp. der beiden reinen Komponenten verlaufende Kurve. Beide Substanzen sind also isomorph. Die Abweichung von einer Geraden läßt jedoch darauf schließen, daß die Schmelzen nicht vollständig homogen erstarren, der Isomorphismus also nicht vollkommen ist. Die Smpp. lassen sich entgegen der Angabe Landolts auch in Kapillaren auf Centigrade genau bestimmen, unabhängig von der Weite der Kapillare, wenn man nur genügend langsam erhitzt. Einen vollkommen analogen Verlauf wie die Schmelz- zeigt auch die Siedekurve. Es wurde ferner die Löslichkeit der isomorphen Mischungen (je 5 g) in 50 ccm A. + 5 ccm W. untersucht und nach Einstellung des Gleichgewichtes Bodenkörper und Lsg. analysiert. Sei der Gehalt des Bodenkörpers an Dichlorbenzol $= a$, der der Lsg. $= b$ und die entsprechenden Werte für die Dibromverb. $= c$ und d, so ergab sich, daß die Quotienten a/b und c/d durchaus keine, $\sqrt{a}/b$ und $\sqrt{c}/d$ bessere Konstanz zeigten. Daraus ließe sich schließen, daß die kristallisierten Verbb. mehr als das einfache, aber weniger als das doppelte Mol.-Gew. besäßen, daß also Gemische von einfachen und doppelten Moll. vorlägen, was mit der Kristallstruktur schwer vereinbar ist. Dagegen konnte nachgewiesen werden, daß im Alkohol die Substanzen nach der Siedemethode einfache Molekulargröße aufweisen, wenn man das Mitverdampfen der Stoffe in Betracht zieht. Die Löslichkeitsisotherme (25°) ist sehr nahe gleich der Geraden zwischen den beiden Löslichkeiten der reinen Komponenten. Die Abweichungen sind auf partielle Entmischung beim Erstarren zurückzuführen. Für ideal isomorphe Stoffe stellt also auch die Löslichkeit eine rein additive Größe dar. In dem zweiten System: *s-Trichlorphenol* und *s-Tribromphenol* liegen die Verhältnisse weit komplizierter, da hier ein Fall von Isodimorphie vorliegt. Die Schmelzkurve besteht aus 2 sich schneidenden Geraden, es scheiden sich also die reinen Lösungsmittel bzw. Mischkristalle anderer Zus. als in der fl. Phase ab. Löslichkeitsversuche in Methylalkohol ergaben statt der zu erwartenden Löslichkeitsverminde-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 65—80; vgl. JB. f. 1903, S. 54.

rung eine Erhöhung, die ihre Erklärung in Komplexbildung zwischen den beiden Substanzen findet. *W. H.*

M. Padoa und C. Tibaldi. Über die Bildung von Mischkristallen von Quecksilberchlorid und -jodid [1]). — Ausgehend von Beobachtungen über die Bildung fester Lsgg. durch Sublimation untersuchen Vff., ob und wieweit $HgCl_2$ und HgJ_2 miteinander Mischkristalle bilden und welche Umwandlungserscheinungen diese eventuell aufweisen. Das gelbe *Quecksilberjodid* ist nach kristallographischen Messungen mit dem Sublimat isomorph. Das Studium der Smp.-Kurve ergab, daß 2 Reihen von Mischkristallen existieren, die sich in einem kryohydratischen Punkte bei etwa 145° treffen. Lsg. und ausgeschiedene Kristalle wurden analysiert, die Versuchsergebnisse werden in Tabellen und Kurven mitgeteilt. Die gelben Mischkristalle gingen beim Erkalten in rote über entsprechend der Tatsache, daß das gelbe Quecksilberjodid nur oberhalb 131,9° stabil ist. Wie auf thermometrischem und optischem Wege festgestellt wurde, wird der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen des Quecksilberjodids durch Zusatz von Sublimat erniedrigt. Daraus folgt, daß letzteres auch in der roten Form löslich sein muß. Die maximale Löslichkeit in der gelben Form liegt bei 42,7 Proz. $HgCl_2$, wobei der Umwandlungspunkt bis auf 61° heruntergeht. Über das Verhalten von Gemischen bei der Sublimation kann nur ausgesagt werden, daß zwei verschiedene Reihen von Mischkristallen existieren, die Verhältnisse also recht kompliziert liegen. Es sollen daher zunächst Versuche über die nach kristallographischen Messungen zu erwartende Mischbarkeit zwischen den Halogeniden und dem Oxyd des Quecksilbers angestellt werden. *W. H.*

G. Bruni und M. Padoa. Untersuchungen über feste Lösungen und den Isomorphismus. 18. Mitteilung [2]).

M. Padoa. Dasselbe [3]). — Hierüber wurde schon im vorigen Jahre berichtet [4]). *W. H.*

Giuseppe Bruni. Untersuchungen über feste Lösungen und den Isomorphismus. 19. Mitteilung [5]). — Vf. hat früher den Isomorphismus von Azobenzol, Stilben und Dibenzil festgestellt, während Hydrazobenzol mit diesen Substanzen keine festen Lsgg. bildet. Es sollen jetzt die entsprechenden p-substituierten Toluolderivate untersucht werden. In der vorliegenden Mitteilung werden zunächst die von Billows gefundenen kristallographischen Konstanten für p-Azotoluol und p-Hydrazotoluol, die miteinander isomorph sind, mitgeteilt. Die beiden anderen Substanzen konnten nicht in meßbaren Kristallen erhalten werden. Mitteilungen über das kryoskopische Verhalten der p-Toluolderivate werden folgen. *W. H.*

G. Bruni und A. Callegari. Untersuchungen über feste Lösungen und Isomorphismus. XX. Feste Lösungen zwischen Nitro- und Nitrosoderivaten [6]). — Vff. gelangen auf Grund ihrer Versuche zu folgenden Resultaten: 1. Aromatische Nitrosoverbb. können im allgemeinen mit

---

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 92—102. — [2]) Daselbst, S. 133—143. — [3]) Daselbst, S. 146—154. — [4]) JB. f. 1903, S. 62 ff. — [5]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 144—146. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, I, 567—573; Gazz. chim. ital. **34**, II, 246—254.

den entsprechenden Nitroderivaten feste Lsgg. bilden. 2. Da die Erniedrigungen stets proportional der Konz. sind und der Teilungskoëffizient zwischen beiden Phasen konstant bleibt, besitzen die Nitrosoverbb. in solchen Lsgg. einfaches Mol.-Gew. 3. Die festen Lsgg. der Nitrosoderivate sind wie die flüssigen grün gefärbt. 4. Säuren können mit den entsprechenden Aldehyden zusammen kristallisieren. 5. Feste Lsgg. lassen sich auch dann erhalten, wenn die Substanz in dem fl. Lösungsmittel nicht vollständig löslich ist. Die Untersuchung von *p-Nitrosodiäthylanilin* in der entsprechenden Nitroverb. ergab Isomorphismus. Im *festen* Zustande hat die Substanz daher die Konstitution einer wahren Nitrosoverbindung, während im fl. und geschmolzenen ein Gemisch mit der tautomeren chinoiden Modifikation vorliegt. *W. H.*

M. Padoa. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit (K.-G.) isomorpher Mischungen[1]). — Vf. hat bei einer großen Reihe von Substanzen die Beeinflussung der K.-G. durch Zusatz von anderen Stoffen bestimmt und stellt die Resultate in mehreren Tabellen zusammen. Während Stoffe, die nicht mit der untersuchten Substanz zusammen kristallisieren, im allgemeinen merkliche Änderungen der K.-G. bewirken, haben isomorphe Körper so gut wie keinen Einfluß. Das Pickardtsche Gesetz von der molekularen Erniedrigung der K.-G. hat keine Gültigkeit. Die Nichtbeeinflussung der K.-G. kann als Kriterium für die Bildung fester Lsgg. dienen, zumal bei diesen Versuchen nur sehr geringe Substanzmengen erforderlich sind. Bei polymorphen Stoffen kann man auf diese Weise Schlüsse auf Isomorphismus mit den verschiedenen Modifikationen ziehen. Die Resultate stehen mit den Ergebnissen Tammanns in Übereinstimmung. *W. H.*

M. Padoa. Über die Gleichgewichte zwischen Chlorcampher und Bromcampher[2]). — Aus den experimentellen Studien des Vf. über die K.-G. isomorpher Mischungen (s. das vorige Referat) folgte, daß u. a. auch *Brom-* und *Chlorcampher* feste Lsgg. bilden. In diesem System liegt der von der Theorie vorhergesehene, bisher aber nur an optischen Isomeren realisierte Fall vor, daß die isomorphen Mischungen höher schmelzen als beide Komponenten für sich. In der Tat weist die Gefrierpunktskurve des Bromcamphers mit steigendem Zusatz von Chlorcampher bei etwa 5 Proz. des letzteren ein deutliches Maximum, bei 10 Proz. ein Minimum auf, um dann weiter regelmäßig anzusteigen. Lsg. und Bodenkörper wurden analysiert. Die Zus. der Kristalle kam der der Lsg. sehr nahe, in den beiden singulären Punkten wurde beides identisch. Der Chlorcampher geht vor dem eigentlichen Schmelzen in eine gelatinöse Masse über. Von dem Chlor- und Bromcampher existieren je 2 Modifikationen. Die stabile Form des ersteren ist bis 75° die monokline, von 75 bis 91° die monometrische. Der Umwandlungspunkt wurde durch Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit festgelegt. Der Chlorcampher ist enantiotrop dimorph. Zusatz von Bromcampher bewirkt Erhöhung des Umwandlungspunktes. Gemische mit mehr als 40 Proz. Bromcampher schmelzen ohne Umwandlung. Vf. bestimmt ferner die Gefrierpunktskurve der monometrischen Form des Chlor-

[1]) Gazz. chim. ital. 34, II, 232—245; Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 329—337. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. 13, I, 723—732.

camphers auf Zusatz von Bromcampher. Auch die unterhalb des Umwandlungspunktes liegenden labilen Teile lassen sich realisieren, wenn man Keime der monoklinen Form ausschließt. Der zweite labile Smp. liegt wahrscheinlich bei 45 bis 46°. Der Bromcampher ist monotrop dimorph. Die entsprechenden Formen der Brom- und Chlorverbb. geben eine stetige Mischungsreihe, die Substanzen sind vollkommen isodimorph. Es werden noch einige Werte für die Kristallisations- und Umwandlungsgeschwindigkeiten der Gemische mitgeteilt. Ein Tripelpunkt besteht für die Mischung mit 40 Proz. Bromcampher bei 75,6°, wo Fl., monokline und monometrische Kristalle koëxistieren. *W. H.*

Maurizio Padoa. Über Gleichgewichte zwischen Chlor- und Bromcampher[1]). — Vf. hat die im vorigen Referate beschriebenen, an den rechtsdrehenden Verbb. angestellten Versuche auf das System *l-Bromcampher + d-Chlorcampher* ausgedehnt. Auch der l-Bromcampher ist monotrop-dimorph, der Smp. der labilen monometrischen Form liegt bei 46°, der der stabilen monoklinen Modifikation bei 75°. Es werden die Smpp. und Umwandlungspunkte und die Beobachtungen über die Umwandlungsgeschwindigkeit mitgeteilt und diskutiert. Das System unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß die Reihe der Mischkristalle der monoklinen Formen diskontinuierlich verläuft. Eine racemische Verb. bildet sich nicht, nur pseudoracemische Mischkristalle. Die inaktive Mischung mit 39,12 Proz. l-Bromcampher ist oberhalb 53° homogen. Man kann also anstatt der optischen Antipoden Derivate von Cl- und Br-haltigen Substanzen verwenden. *W. H.*

F. Garelli und F. Gorni. Neue Fälle fester Lösungen zwischen organischen Verbindungen[2]). — Es wurden Naphtalin, Azobenzol, Brombenzol, Diphenyl, p-Xylenol, Benzanilid, Acetanilid und Benzoësäure in Salol (Smp. 42,5°) untersucht. Wegen der Tendenz des Lösungsmittels, leicht unterkühlte Schmelzen zu geben, mußten besondere Kautelen angewandt werden, vor allem war starke Überhitzung zu vermeiden. Die mol. Depression nimmt mit der Zunahme der Konzentration der hinzugefügten Verb. ab, so daß zweckmäßig mit nicht höheren Konzentrationen als 1 Proz. gearbeitet wird. Die beiden Anilide und noch mehr die Benzoësäure geben in Salol anormale Werte. Als Mittelwert für die mol. Smp.-Erniedrigung ergab sich $K = 123$. Phenylbenzoat, Monosalicylresorcin und Monosalicylhydrochinon, die sich vom Salol nur durch den Gehalt an Hydroxylgruppen unterscheiden, ergaben in letzterem anormale Werte, ebenso das Salicylanilid, das sich vom Salol durch den Ersatz eines Sauerstoffatoms durch eine Imidogruppe ableitet. Die Konstante des Phenylbenzoates ergab sich mit Naphtalin und Diphenyl zu etwa 80. Acetanilid, Benzaldehyd und Salol zeigten die Bildung fester Lsgg. an. Da der Ersatz von CH durch N Isomorphismus bedingt, studierten Vff. das Verhalten von Antimontribromid, $SbBr_3$, in Bromoform, $CHBr_3$, um zu prüfen, ob auch Sb, As oder P den Stickstoff in derartigen festen Lsgg. ersetzen können. Es zeigte sich eine zwar nicht sehr beträchtliche, aber doch deutliche Anomalie. Die Versuche sollen deshalb auf As und P auch noch ausgedehnt werden. *W. H.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, II, 31—34. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 101—113.

G. Bruni und A. Callegari. Über das Gefrieren von Lösungen in dimorphen Lösungsmitteln[1]). — Auf Grund der Phasenlehre leiten Vff. das Verhalten von Lsgg. ab, bei denen das Lösungsmittel dimorph ist, unter der Voraussetzung, daß der gelöste Stoff mit keiner der beiden Modifikationen feste Lsgg. eingeht. Für den Fall der monotropen Dimorphie (JCl, o-Nitrobenzaldehyd) wird der Smp. der labilen Form durch gelöste Substanzen stärker erniedrigt als der der stabilen Modifikationen, bei enantiotrop dimorphen Körpern (Methylenjodid) umgekehrt. Man kann auf diese Weise beide Arten von Dimorphie voneinander unterscheiden. Der Smp. der labilen Form des Methylenjodids, das experimentell bearbeitet wurde, liegt bei 5,23°, der der stabilen bei 5,7°. Der Umwandlungspunkt liegt bei — 6,5°. Zwischen diesen 3 Temperaturen (T_1, T_2, T_3) und den Schmelz- (Q_1, Q_2) bzw. Umwandlungswärmen (Q_3) besteht die von van 't Hoff gefundene Beziehung $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_3}{T_3}$. Im Falle des Methylenjodids ist $Q_1 = 10{,}7$; $Q_2 = 11{,}2$. Die theoretischen und gefundenen Werte für Q_3 stimmen gut miteinander überein. Der Smp. der stabilen Form des o-Nitrobenzaldehyds liegt bei 43,0°, der der labilen bei 40,4°. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (gemessen mit Naphtalin und Diphenyl) beträgt für die stabile Form 72, für die labile 79. Da letztere Zahl die größere ist, liegt hier in der Tat ein Fall von Monotropie vor. Die Schmelzwärmen betragen bzw. 27,7 und 24,8. Für die Temperaturen zwischen 35,8 und 14° wird ferner die Kristallisationsgeschwindigkeit der labilen Modifikation bestimmt. Für das Jodmonochlorid folgt aus den Zahlen Stortenbekers, daß ebenfalls Monotropie vorliegt. Die Betrachtungen sollen auf den Fall ausgedehnt werden, daß der gelöste Stoff mit einer oder beiden dimorphen Formen feste Lsgg. zu bilden vermag. *W. H.*

G. Bruni und A. Trovanelli. Neue Untersuchungen über feste Lösungen[2]). — Bildung fester Lsgg. zwischen Sauerstoff- und Schwefelverbb. wurde bei Thioessigsäure in Essigsäure und Thiourethan in Urethan festgestellt. Bei aliphatischen Substanzen tritt also Isomorphismus zwischen den Gruppen ≡C—SH und ≡C—OH auf. Dagegen lieferte Äthylsulfocarbonat in Urethan normale Werte. Ebenso verhält sich Thioacetamid in Acetamid, dessen Konstante mittels Urethan, Naphtalin und Diphenyl zu 36,3 bestimmt wurde. Auch in Formamid, dessen Konstante mit Urethan und p-Nitrotoluol zu 38,5 gefunden wurde, gab Thioacetamid normale Werte. =C=O und =C=S geben also keine festen Lsgg. Der Isomorphismus zwischen ≡C—SH und ≡C—OH behält seine Gültigkeit nicht in der aromatischen Reihe; denn Thiophenol gibt in Phenol ebenfalls das theoretische Mol.-Gew. Isomorphismus zwischen Fluor- und Chlorderivaten konnte bei der Untersuchung von p-Fluornitrobenzol (Smp. 21°) in p-Chlornitrobenzol (Smp. 83°) beobachtet werden. Die Konstante des letzteren wurde mit Urethan, Diphenyl und Naphtalin zu 108 bestimmt. *W. H.*

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 198—207; Accad. dei Lincei Rend. **13**, I, 481—489. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. **13**, II, 176—183; Gazz. chim. ital. **34**, II, 349—357.

Adsorptionserscheinungen. Kolloidale Lösungen. Suspensionen.

Wilhelm Biltz. Über die Einwirkung arseniger Säure auf „frisch gefälltes Eisenhydroxyd“ [1]). — Im Anschluß an die bereits von Bunsen gefundene Tatsache, daß frisch gefälltes Eisenhydroxyd *arsenige Säure* aus ihren Lsgg. aufnimmt, wird die Zus. des Gebildes aus dem Hydrogel des Eisenoxyds und der arsenigen Säure in Abhängigkeit von der Konz. der Komponenten experimentell untersucht. Die Rk. ist als Adsorptionserscheinung aufzufassen infolge des großen Einflusses, den die physikalische Beschaffenheit des Präparates ausübt, Vf. nennt sie „Zustandsaffinität“. Diese äußert sich so, daß aus verd. Lsgg. relativ mehr Stoff adsorbiert wird als aus konzentrierten. Die Resultate lassen sich durch eine einfache Interpolationsformel $log\,y = 0{,}199\ log\,x + log\,C$ darstellen, wo y das aufgenommene, x das zurückgebliebene Arsentrioxyd bedeutet, $C = 0{,}632$. In ähnlicher Weise kann die Einw. von Antitoxinen auf die Toxine auf Adsorptionserscheinungen zurückgeführt werden, weil die Bindung von Toxin und Antitoxin gewisse Analogien mit der Einw. arseniger Säure auf Eisenhydroxyd aufweist. *H. R.*

Wilhelm Biltz. Über die blaue Adsorptionsverbindung von basischem Lanthanacetat und Jod [2]). — Fällt man eine Lsg. von *Lanthanacetat* in der Kälte mit Ammoniak, so erhält man einen Niederschlag, der sich mit wenig Jod genau wie Jodstärke allmählich dunkelblau färbt. Diese auffällige Erscheinung wird näher untersucht, und es zeigt sich, daß von dem Hydrogel und Hydrosol des basischen Lanthanacetats Jod nach der gleichen Art aufgenommen wird wie von Stärke. Die aufgenommene Menge hängt auffällig von der Konz. der Lsg. ab, auch bei großem Jodüberschuß ergibt sich kein konstanter Gehalt an addiertem Jod. Danach liegt keine chemische Verb. vor; vielmehr könnte man eine feste Lsg. von Jod annehmen, zumal die aufgenommene Jodmenge der nicht aufgenommenen proportional ist. Nach einer anderen plausiblen Annahme könnte man das blaue Jodlanthanpräparat ebenso wie die Jodstärke unter die Absorptionsverbb. der kolloidalen Stoffe rechnen. *H. R.*

Wilhelm Biltz. Ein Versuch zur Deutung der Agglutinierungsvorgänge [3]). — Die Einw. von Agglutinin und Bakterien kann man mit der zweier gelöster Kolloide vergleichen. Die Agglutination besteht aus zwei Vorgängen, der Aufnahme von agglutinierender Substanz (Serum) von seiten der Bakterien (agglutinierbarer Substanz) und der Sedimentierung des gebildeten Komplexes. Zur gegenseitigen Ausfällung müssen bestimmte Mengenverhältnisse innegehalten werden. Die Adsorption ist unabhängig, ob sie vor der Sedimentierung des Hydrogels, gleichzeitig mit dieser oder auf schon gefälltem Hydrogel erfolgt. Die Adsorptionen anorganischer wohl definierter Kolloide durch ausgefällte Hydrogele lassen sich alle mit Annäherung durch eine Interpolationsformel $C_1^n/C_2 = k$ darstellen, wo C_1 die Konz. der adsorbierten, C_2 die

[1]) Ber. 37, 3138—3150. — [2]) Daselbst, S. 719—724. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 615—623.

der nicht adsorbierten Stoffmenge bedeutet und $n > 1$ ist. Das Adsorptionsvermögen der agglutinierbaren Substanz ist zunächt groß und nimmt allmählich ab, so daß die in höheren Konzz. aufgenommene Agglutininmenge sinkt, ohne einen Sättigungswert zu erreichen. Bei geschwächten Sera nimmt die Sedimentierung bisweilen nicht bis zu einem Maximalwerte zu, sondern es erfolgt manchmal überhaupt keine Sedimentation. Somit existiert ein Optimum der Sedimentierung, welches auch einige anorganische Kolloide zeigen, so daß beide Vorgänge eine Verwandtschaft miteinander aufweisen. *H. R.*

Wilhelm Biltz. Beiträge zur Theorie des Färbevorganges. I. Mitteilung. Über das Verhalten einiger anorganischer Kolloide zur Faser [1]). — Es soll durch Versuche ermittelt werden, ob und welche Analogien der Vorgang der *Färbung* mit den Erscheinungen auf dem Gebiete der anorganischen Kolloide aufzuweisen hat. Zahlreiche Fälle sind bereits beobachtet worden, die gewisse Ähnlichkeiten im Verhalten von anorganischen Kolloiden mit organischen Farbstoffen erkennen lassen. Es war daher zu erwarten, daß anorganische Kolloide von tierischer oder pflanzlicher Faser aufgenommen werden. Diese Annahme hat sich bei Versuchen mit verschiedenartigen kolloidalen Lsgg., wie von Selen, Tellur, Gold, Arsensulfid usw., bestätigt. Zahlreiche anorganische Kolloide werden in mehr oder minder hohem Grade von Baumwolle, Wolle und besonders Seide aus ihren Lsgg. absorbiert. Eine Abhängigkeit dieses Verhaltens von der chemischen Natur der kolloidal gelösten Stoffe hat nicht konstatiert werden können. Danach ist anzunehmen, daß lediglich der physikalische Zustand der Stoffe die beobachteten Erscheinungen verursacht. *H. R.*

P. D. Zacharias. Bemerkungen zur Arbeit von Wilhelm Biltz: Beiträge zur Theorie des Färbevorganges [2]). — Prioritätsreklamation. *Hz.*

Richard Willstätter. Über einen Versuch zur Theorie des Färbens [3]). — Vf. hoffte einen Beitrag zur Lösung der Frage, ob der Färbevorgang ein physikalischer oder chemischer Vorgang ist, in dem Verhalten von Racemkörpern gegen Wolle zu finden. Wenn die Färbung ein chemischer Vorgang ist, so muß bei Anwendung eines racemischen Farbstoffs die Möglichkeit der Auslese eines optischen Antipoden vorhanden sein, da die tierische Faser aus optisch aktiver Substanz gebildet ist. Die entsprechenden Versuche wurden aus Mangel an einem geeigneten Material nicht mit racemischen Farbstoffen, sondern mit optisch aktiven Alkaloiden ausgeführt, da diese sich gegen die tierische Faser ebenso verhalten wie basische Farbstoffe, z. B. Fuchsin. Die Versuche ergaben kein Argument zugunsten der chemischen Erklärung des Färbeprozesses; die Faser bewirkt keine Spaltung, sondern Flotte und Faser enthalten nur racemisches Produkt. *Hz.*

P. Heermann. Beiträge zur Kenntnis der Färbereiprozesse. VI. Beiztheorien und generelle Vorgänge bei der primären Metallbeizung [4]). — Die primäre *Metallbeizung* ist dadurch charakterisiert,

[1]) Ber. **37**, 1766—1775. — [2]) Daselbst, S. 4387—4388. — [3]) Daselbst, S. 3758—3760. — [4]) Färberzeit. **15**, 165—170, 183—188, 197—200, 214—219; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 674—676.

daß die Faser durch bloßes Eintauchen in die Beizflüssigkeit Beize aufnimmt und waschecht festhält. Zur Erklärung des Verhaltens der Faser sind verschiedene Theorien aufgestellt worden: die Imprägnationstheorie, die metallorganische Theorie, die Wittsche Lösungstheorie und die katalytische Theorie; aber alle diese Hypothesen sind zum Teil recht gezwungen, zum Teil widersprechen sie direkt den Tatsachen. Darauf entwickelt Vf. seine eigenen Ansichten in der „ionetischen Beiztheorie". Danach ist der Beizungsprozeß aufzufassen als eine infolge der vorwiegenden Elektroaffinität der Faser (gegenüber derjenigen der Kationen des Beizmittels) und der Dissoziation der Beize (wobei vielleicht noch katalytische Einflüsse mitspielen) entstandene elektrolytische Niederschlagung gewisser Ionenkomplexe. Der gesamte Beizprozeß erscheint hiernach folgendermaßen: Es gibt Fasern von geringerer oder höherer Elektroaffinität und Beizen von geringerer oder höherer elektrolytischer Dissoziation. Die Affinität einer Beize zu einer Faser erreicht ihren Höhepunkt, wenn die größte Dissoziation der Beize mit der größten Differenz zwischen den Elektroaffinitäten der Beizenionen und der Faser zusammentrifft. Die elektroaffinere Faser entladet successive die bereits vorhandenen weniger elektroaffinen Ionen oder Ionenkomplexe der Beize. Die so entladenen Ionenkomplexe lagern sich im Entstehungszustande in der Faser gleichmäßig ab und werden zunächst labil mitsamt der Säure fixiert. Beim Waschen wird die der Beize zugehörige Säure zum größten Teil entfernt und die herausgezogene Beize waschecht fixiert. Hierbei scheint noch ein weiterer Teil Beize fixiert zu werden, sei es durch hydrolytische Spaltung oder wahrscheinlicher durch katalytische Wirkung der bereits in feiner Verteilung niedergeschlagenen metallischen Beize. *Hz.*

Martin Heidenhain. Über die Nilblaubase als Reagens auf die Kohlensäure der Luft und über die Einwirkung der Farbsäuren auf Cellulose, Alkohol und Aceton, mit Beiträgen zur Theorie der histologischen Färbungen[1]). — Für die histologischen Färbungen hat L. Michaelis die Theorie der festen Lsgg. von Witt in Anwendung gebracht. Demgegenüber stellt der Vf. die Tatsachen zusammen, welche ihn früher zu der Ansicht führten, daß die Grundkraft der Eiweißkörper, welche sich in der Bindung und Aufspeicherung von Farben äußert, wesentlich chemischer Natur ist. — Gelbrote Nilblaulösungen werden durch die Kohlensäure in der Luft blau gefärbt. — Cellulose wird außer durch Eosinsäure auch von Benzopurpurin 6B und Kongosäure gefärbt. Sehr viele OH-haltige Lösungsmittel (Alkohole, Phenole) lösen Farbsäuren mit der charakteristischen Farbe der Farbstoffsalze. In allen diesen Fällen handelt es sich um chemische Rkk. *Hz.*

Arthur Müller. Bibliographie der Kolloide[2]). — Die bisher über die Kolloide veröffentlichten Arbeiten werden in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt. *H. R.*

Eduard Jordis. Neue Gesichtspunkte zur Theorie der Kolloide[3]). — Unter Anführung von Literaturangaben und eigenen Versuchen hebt

[1]) Pflügers Arch. 100, 217—241; Ref. Chem. Centr. 75, I, 116—117. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 121—151. — [3]) Ber. d. physik.-med. Soc. Erlangen 36, 47—107 und Zeitschr. Elektrochem. 10, 509—518.

Vf. hervor, daß kolloidale Lsgg. reiner Stoffe, z. B. reiner Kieselsäure, reinen Eisenoxydhydrats, nicht existieren. Je mehr man einen solchen scheinbar kolloidal gelösten Körper reinigt, um so mehr wird er unlöslich. Es sind die Stoffe in kolloidaler Lsg. wirklich gelöst, und zwar als Salze mit großem Kation oder großem Anion. Das hohe Mol.-Gew. erklärt den Mangel einer deutlichen Beeinflussung des osmotischen Druckes. Die Kolloide sind sämtlich amphoter. In der kolloidalen Kieselsäure ist das Silicium teils Bestandteil eines Anions, teils eines Kations. Die Gelbildung tritt ein, indem Anion und Kation ein unl. Salz bilden. Die Gelatinierung wird durch Zusätze von Salzen, Temperaturänderungen und anderen Einflüssen aufgehoben oder herbeigeführt, und zwar durch chemische Wirkungen, indem der Zusatz entweder die Verb. des großen Anions mit dem großen Kation spaltet, oder indem er durch Bindung der einfachen Ionen, die die Solbildung bewirkt haben, die Vereinigung der komplexen Ionen befördert. Der amphotere Charakter der Kolloide erklärt auch die Absorptionserscheinungen, indem der saure Rest das Kation, der basische das Anion festhält. Als das Wesentliche in den Kolloiden sieht Vf. den amorphen Zustand an. Stöchiometrisch einfache Verhältnisse zwischen den Bestandteilen einer Verb. bestehen nach dem Vf. nur im kristallisierten Zustande, während in Lsgg. durch Hydrolyse, Dissoziation usw. die Verhältnisse der Bestandteile irrationale werden. Da Lsgg. ebenso wie Kolloide amorph sind, ist es dem Vf. nicht wunderbar, daß auch die festen Kolloide keine einfachen Zuss. besitzen. Die Metallkolloide, auch die nach Bredig dargestellten, sieht Vf. ebenfalls als komplexe amphotere Verbb. an, da bei ihrer Darst. Verunreinigungen nicht ausgeschlossen werden können. — In der Debatte bestritten Biltz und Bredig den letzteren Punkt. Bechhold machte auf einige Beobachtungen aufmerksam, die sich im Sinne von Jordis deuten lassen. *Bdl.*

Jacques Duclaux. Über die chemische Natur kolloidaler Lösungen [1]). — Im allgemeinen faßt man kolloidale Substanzen als chemisch definierte Körper auf und betrachtet ihre Besonderheiten auf Grund physikalischer Hypothesen. Man weiß aber, daß die meisten Kolloide, wie Eiweißkörper, Gelatine, keine bestimmte chemische Zus. haben. Ebenso steht es mit den einfachen Kolloiden, den Metallhydroxyden, den Metallsulfiden und komplexen Cyaniden. Mischt man z. B. verd. Lsgg. von Ferrocyankalium und Kupfersalz, so entsteht ein komplexes Ferrocyanid, das je nach den Bedingungen ausfällt oder in kolloidaler Lsg. bleibt. Seine Zus. wechselt nach den Konzz. der Kupfer- und der Ferrocyankaliumlsg.; es enthält stets Kalium. Der Niederschlag hat die Formel $Fe(CN)_6Cu_mK_n$, wo $m + n/2 = 2$ ist. Bei Kupfer- und Cadmiumsulfid, die durch doppelte Umsetzung entstehen, können alle vier Ionen in den Niederschlag gehen. In der Nähe des Koagulationspunktes ruft eine sehr geringe Veränderung in der Zus. der Lsg. eine große Veränderung in der Zus. des Kolloids hervor, die mit ihr im Gleichgewicht ist. Die Zus. der Lsg. und des Kolloids hängen voneinander ab derart, daß jede Veränderung in der Lsg. eine Veränderung im Kolloid und umgekehrt zur Folge hat. Das weist darauf

[1]) Compt. rend. 138, 144—146.

hin, daß die Koagulation nicht ausschließlich eine physikalische Ursache hat. *Hz.*

Jacques Duclaux. Mitreißen durch Koagulierung[1]). — Bei der Fällung des *Ferrocyankupfers*[2]) haben wir eine Substitution der Bestandteile des Kolloids durch Bestandteile des fällenden Salzes. Ferrocyankupfer $Fe(CN)_6Cu_mK_n$ wird durch Silber gefällt, wobei Kupfer durch Silber ersetzt wird; bei der Fällung mit Aluminium tritt dieses an Stelle des Kaliums. Die beobachteten Erscheinungen stehen zu der Tatsache in Beziehung, daß alle Fermente in variablen Verhältnissen mineralische Teile enthalten. *Hz.*

Jacques Duclaux. Koagulation kolloidaler Lösungen[3]). — Eine kolloidale Eisenhydroxydlsg. enthält die Verb. $Fe_2(OH)_mCl_n$; wird dieselbe durch Kaliumsulfat niedergeschlagen, so entsteht $Fe_2(OH)_m(SO_4)_pCl_{n-2p}$. Nitrate wirken schlechter als Sulfate. Die Koagulation beruht auf der Änderung der chemischen Zus. *Hz.*

G. E. Malfitano. Der Zustand der Kolloide[4]). — Während gewöhnlich die Kolloide als Suspensionen angesehen werden, faßt sie Duclaux als Verbb. in wechselnden Verhältnissen auf. Es müssen dann mindestens drei Komponenten in jeder Partikel zugegen sein; die eigentliche chemische Kolloidsubstanz muß mit den beiden anderen eine l. und eine unl. Verb. bilden können. In jeder kolloidalen Lsg. tritt also ein Elektrolyt auf, dessen Radikale im Kolloid vorkommen. Das ausgefällte Kolloid hat die Zus. der unl. Verb. *Hz.*

G. Malfitano. Über die elektrische Leitfähigkeit von kolloidalen Lösungen[5]). — Vf. hat kolloidale Lsgg. durch Kollodiummembranen filtriert und die Leitfähigkeit des Filtrates und des Rückstandes gemessen. Zunächst zeigt er an KCl-Lsgg., daß die Leitfähigkeit von Salzlsgg. durch diese Filtration nicht geändert wird. Durch die Versuche mit den Kolloiden gelangt er zu dem Schlusse, daß die elektrische Ladung der kolloidalen Teilchen entweder Null oder äußerst schwach ist und daß die Leitfähigkeit kolloidaler Lsgg. durch Verunreinigungen verursacht sei. Es ist dann aber nicht zu verstehen, warum die Kolloide je nach ihrer Natur mit oder gegen den Strom wandern. *H. D.*

Victor Henri und André Mayer. Über die Zusammensetzung fester Kolloide[6]). — Um die Zus. der festen Kolloide zu erkennen, muß man die kolloidalen Lsgg. als zweiphasige Systeme auffassen. Dann lassen sich die Fragen stellen, erstens, ob die Zus. der Kolloide bestimmt oder variabel ist, und zweitens, nach welchen Gesetzen die Veränderungen erfolgen. Duclaux[7]) hat nachgewiesen, daß die Zus. der festen Kolloide von der Zus. der Lsg. abhängt; er faßt jedes von diesen vielen möglichen Kolloiden als ein chemisches Individuum von bestimmter Zus. auf. Demgegenüber zeigen die Vff., daß die Abhängigkeit der Zuss. von festem Kolloid und Lsg. demselben Gesetze entspricht, wie die Absorption von Elektrolyten und Farben durch Kolloide, so daß man das Kolloid auffassen kann als eine chemische Verb. von konstanter Zus., die in bestimmtem Verhältnis Bestandteile aus der Lsg. absorbiert hat. *Hz.*

---

[1]) Compt. rend. 138, 571—572. — [2]) S. vorstehendes Referat. — [3]) Compt. rend. 138, 809—810; s. vorstehendes Referat. — [4]) Compt. rend. 139, 920—922. — [5]) Daselbst, S. 1221—1223. — [6]) Daselbst, S. 974—976. — [7]) Dieser JB., S. 101 u. 102.

C. A. Lobry de Bruyn und L. K. Wolff. Erlaubt die Anwendung der optischen Methode von Tyndall den Nachweis der Anwesenheit der Moleküle in den Lösungen?[1]. — Vf. sucht zu ermitteln, ob ein stetiger Übergang zwischen kolloidalen und wahren Lsgg. besteht, und zwar will er die Frage klären durch den Versuch, wahre Lsgg. mit hohem Mol.-Gew. herzustellen, welche trotz Befreiung von schwebenden Teilchen unter Wirkung eines Lichtkegels merkliche Luminescenz zeigen. Zur Befreiung von schwebenden Teilchen fällt Vf. in der zu untersuchenden Lsg. $ZnCl_2$ mit NaOH und läßt den Niederschlag absitzen. Wäss. Lsgg. anorganischer Salze und verschiedener organischer Substanzen, wie Propylalkohol und Acetamid, zeigten sich nach solcher Behandlung optisch leer. Dagegen wird an ebenso gereinigten Lsgg. von Saccharose und Raffinose Luminescenz beobachtet. Bei den anderen hochmolekularen Körpern konnte die Reinigungsmethode nicht angewendet werden. Vf. beschränkte sich darauf, das Verhalten des Lösungsmittels mit dem der Lsg. zu vergleichen, und beobachtete stets eine Vermehrung der Luminescenz durch Hinzufügung des Stoffes. Er bejaht deshalb die im Titel gestellte Frage und spricht sich für die Kontinuität wahrer und kolloidaler Lsgg. aus. *Ba.*

A. Cotton und H. Mouton. Direkte Untersuchung des Transportes ultramikroskopischer Teilchen mit dem Strom[2]. A. Cotton und H. Mouton. Transport ultramikroskopischer Teilchen mit dem Strom[2]. — Bei dem Transport ultramikroskopischer Teilchen hat man es mit zwei Erscheinungen zu tun, die sich übereinander lagern: 1) mit der Bewegung der Teilchen in der Fl. und 2) mit der Bewegung der Fl. selbst (elektrische Osmose). Die erste Bewegung herrscht in der Mitte vor, die zweite gewinnt immer mehr an Bedeutung, je mehr man sich den Wandungen nähert. Die Überlagerung beider Bewegungen genügt zur völligen Erklärung aller Erscheinungen. Die Arbeiten haben vorwiegend physikalisches Interesse. *Hz.*

W. R. Whitney und J. C. Blake. Die Wanderung von Kolloiden[3]. — *Kolloidale Goldlsgg.*, die durch die Einw. einer ätherischen Goldchloridlsg. auf eine wässerige Acetylenlsg. dargestellt werden, behalten auch nach längerer Dialyse gegen Leitfähigkeitswasser eine Leitfähigkeit, die vier- bis fünfmal so groß als die des Wassers ist. Diese Leitfähigkeit verschwindet aber fast ganz, wenn das Gold wiederholt mit dem elektrischen Strome gegen ein Goldschlägerhäutchen gewandert und nachher wieder in seinem Wasser gelöst worden ist. Rotes Gold wird als ein löslicher Schlamm erhalten, wenn es gegen ein Goldschlägerhäutchen wandert; aus diesem können Lsgg. von jeder Konz. und großer Reinheit dargestellt werden. Wenn sich kolloidale Lsgg. in einem vertikalen Rohre befinden, so wandern sie mit dem elektrischen Strome leicht abwärts, wobei eine scharfe Grenzfläche auftritt, die durch geringere Temperaturänderungen nicht gestört wird. An dieser Grenze wurde unter günstigsten Bedingungen die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt für Gold, Platin, Silber, Preußisch Blau, Eisenhydroxyd, Kieselsäure und Gelatine. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist der Potential-

[1] Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 155—168. — [2] Compt. rend. 138, 1584—1586 u. 1692—1694. — [3] Amer. Chem. Soc. J. 26, 1339—1387.

erhöhung direkt proportional. Während der Wanderung wird ein Einfluß der Schwerkraft bemerkbar. Bei der Wanderung kolloidaler Lsgg. in vertikaler Richtung tritt eine Rückwärtsbewegung auf, die entweder auf einer plötzlichen Verzögerung der Abwärtsbewegung oder einer Richtungsumkehr beruht. Die Rückwärtsbewegung ist nicht einfach, indem das Kolloid wiederholt zwischen den Polen hin und her wandert. Die Ladung kolloidaler Teilchen ist wahrscheinlich auf assoziierte Ionen zurückzuführen, welche die Wanderung, Diffusion und dauernde Suspensionsfähigkeit der Teilchen bestimmen. *Hz.*

S. Levites. Materialien zum Studium des Koagulierungsprozesses. Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen (IV. Mitteilung [1]). — Vf. untersucht den Einfluß des Zusatzes verschiedener Stoffe auf die Geschwindigkeit der Koagulierung von Glutin-, Agar-Agar-, Eiweiß- und alkalischen Caseïnlsgg. und deren innere Reibung. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Kolloidale Lsgg. können als Lsgg. betrachtet werden, soweit sie ein einheitliches Gemisch von flüssigem und festem Körper bilden. 2. Die organischen Kolloide sind den eigentlichen Lsgg. am nächsten. Die metallischen Hydrosole muß man aber für Pseudolsgg. halten. 3. Die koagulierte Lsg. ist ein Gemisch zweier Phasen, der festen und der flüssigen. Der Moment der Koagulierung entspricht nicht dem Moment des Gleichgewichts zwischen beiden Phasen. Das Gleichgewicht stellt sich nach der Koagulierung sehr langsam ein. 4. Die Koagulierungsgeschwindigkeit bei Ggw. eines fremden Körpers hängt davon ab, welchen Einfluß dieser fremde Körper auf die Löslichkeit des Kolloids ausübt. 5. Der Einfluß des fremden Körpers (des Kristalloids) auf die innere Reibung der kolloidalen Lsgg. hängt vom Einfluß des Kristalloids auf die innere Reibung des Lösungsmittels ab, nicht aber von der Menge der Kolloide, welche sich in Lsg. befinden. 6. Werden zwei oder mehr fremde Körper hinzugesetzt, so werden die Resultate sehr kompliziert. *Lw.*

Arthur Müller. Über Suspensionen in Medien von hoher innerer Reibung [2]). — Die in neuerer Zeit häufig untersuchten kolloidalen Lsgg. von Metall- und Metallsulfidhydrosolen und Suspensionen in kolloidalen Lösungsmitteln oder in Wasser mit Zusatz eines organischen Kolloids sind gegen Elektrolytzusätze viel weniger empfindlich als in rein wässeriger Lsg. Durch Viskositätsmessungen konnte Vf. nachweisen, daß die Erhöhung der inneren Reibung des Lösungsmediums unl. Teilchen suspendierter Körper vor der Sedimentierung durch mechanische Wirkungen (Schwerkraft) oder kapillarelektrische Wirkungen (Elektrolytzusatz) zu schützen vermag. Diesem Umstand ist es wohl hauptsächlich zuzuschreiben, daß in zähflüssigen kolloidhaltigen Lsgg. keine sichtbaren Niederschläge ausfallen und daß organische Kolloide die rote „Goldlösung" vor Elektrolytfällung schützen (Goldzahlen nach Zsigmondy). Diese Erörterungen gelten in gleicher Weise für kolloid und mechanisch suspendierte Teilchen. *Hz.*

K. Spiro. Über Lösung und Quellung von Kolloiden [3]). — Hydroxyl- und Wasserstoffionen wirken beschleunigend auf die Quellung von Leim.

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 401—417. — [2]) Ber. 37, 11—16. — [3]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 5, 276—296; vgl. JB. f. 1903, S. 72.

Ebenso wirkt kolloidales Eisenhydroxyd in wässeriger und traubenzuckerhaltiger Lsg., woraus Vf. schließt, daß etwas $Fe(OH)_3$ sich in echter Lsg. befindet. Die Ggw. echter Kolloide, wie As_2S_3, Caseïnlsg. und Milch ist ohne Einfluß auf die Quellung von Leim, die Eiweißstoffe des Serums wirken sogar verzögernd. Da Wasser und Leim ein heterogenes System darstellen, so gelten hier die Gesetze des osmotischen Druckes nicht, sondern die Beziehungen des Verteilungssatzes. Die Eigenschaften und die Beständigkeit von kolloidalen Suspensionen ist abhängig von der Ggw. einer diffusiblen Substanz; so stellt z. B. das sogenannte kolloidale Eisenhydroxyd ein Gemenge dar, das immer ionisiertes und nichtionisiertes Chlor enthält. Vf. ist der Meinung, daß alle Kolloide einen wenn auch sehr geringen osmotischen Druck besitzen; eine scharfe Trennung zwischen Kolloiden und Kristalloiden gibt es nicht. *Hz.*

G. Quincke. Bildung von Schaumwänden, Beugungsgittern und Perlmutterfarben durch Belichtung von Leimchromat, Kieselsäure, Eiweiß usw.[1]). — Eine Lsg. von Leimchromat in Wasser, durch Mischen warmer wäss. Lsgg. von Gelatine, Kalium- und Ammoniumchromat bei roter Beleuchtung erhalten, bildet bei Belichtung Flocken mit flüssiger, schnell erstarrender Oberfläche. Durch Belichtung entstehen am Boden einer auf Quecksilber oberflächlich eingetrockneten Leimchromatschicht Blasen, welche von Ausbreitungswirbeln in schnellem Wechsel an der Oberfläche des Quecksilbers hin und her getrieben werden. Die Blasen platzen und verschwinden; die Blasenhülle besteht aus im Licht gebildeter, ölartiger, wasserarmer Leimchromatlsg., an deren Oberfläche sich eine chromatärmere Leimchromatlsg. ausbreitet. Bei Belichtung entstehen und verschwinden am Boden der flüssigen oder halb eingetrockneten Leimchromatschicht auf dem Quecksilber feine Falten oder unsichtbare Schlammwände in schnellem oder langsamem periodischen Wechsel. Bei den auf Quecksilber eingetrockneten Leimchromatlamellen entstehen im Licht schnell, im Dunkeln langsam feine Falten, die wie ein Beugungsgitter wirken. Bei Kieselsäure und Eiweiß liegen ähnliche Verhältnisse vor. *Hz.*

G. Quincke. Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen[2]). — Flüssige Gallerte besteht aus unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen Schaumwänden, starre Gallerte aus unsichtbaren Schaumkammern mit erstarrten Schaumwänden. Brocken von flüssiger Gallerte fließen zusammen wie Schaumflocken von Seifenschaum. Brocken von starrer Gelatine fließen nicht zusammen. Durch Erkalten warmer Gelatinelsg. erhält man eine Leimgallerte, die aus unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen Wänden von sehr klebriger, ölartiger Fl. besteht. Prismatische Stäbe dieser Leimgallerte werden durch Biegen doppeltbrechend. Prismen, Kugeln und Cylinder von Leimgallerte zeigen beim Aufquellen in Wasser an der Außenseite vorübergehende positive Doppelbrechung, im Innern vorübergehende negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Beim Schrumpfen in Luft, Alkohol, Glycerin zeigen dieselben Körper außen vorübergehende nega-

---

[1]) Ann. Phys. [4] **13**, 65—99, 217—238; vgl. JB. f. 1903, S. 69. — [2]) Ann. Phys. [4] **14**, 849—885; **15**, 1—54; Berl. Akad. Ber. 1904, S. 258—265.

tive und innen vorübergehende positive Doppelbrechung. Ähnliche Doppelbrechungen zeigen alle Gallerten, wie geronnene Kolloidlsgg., gallertige Niederschläge (Ferrocyankupfer, Calciumphosphat usw.), Gallerten aus alkoholhaltiger wäss. Lsg. von Mangan-, Aluminium-, Ammonium- oder Zinksulfat und aufquellende oder schrumpfende Kristallsplitter von Chabasit, Heulandit usw. Klebrige Fll. wurden wie feste Körper durch Drehung oder Kompression positiv oder negativ doppelbrechend. Diese Doppelbrechung verschwindet aber nach einiger Zeit. Vegetabilische Membranen und tierische Gewebe sind aufgequollene oder geschrumpfte Schaummassen oder Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern. Infolgedessen zeigen vegetabilische und tierische Gewebe bald positive, bald negative Doppelbrechung. *Hz.*

R. du Bois-Reymond. Über den Zustand des Wassers in den Geweben[1]). — Im Anschluß an frühere Versuche von Quincke führt der Vf. aus, daß die *Quellung* nicht ein physikalisch-chemischer, sondern ein chemischer Vorgang ist, und daß sie nicht mit Kapillarimbibition, sondern mit chemischer Verb. und am besten mit der Lsg. zu vergleichen ist. Die quellbare Substanz in der Quellungsfl. verhält sich wie ein Tropfen Wasser in Ä. Die gequollene Substanz ist eine festweiche Form der Lsg.; die gleiche Menge quellbarer Substanz kann verschiedene Mengen Quellungsfl. enthalten; durch Austrocknen scheidet sich die Fl. aus; bei der Quellung tritt Volumenabnahme und Wärmeproduktion in erheblichem Grade auf; die Fl. dringt mit großer Gewalt in den quellenden Körper ein. Beim Übergang in den geronnenen Zustand findet keine merkliche Volumenänderung statt. *Hz.*

W. Ramsden. Abscheidung fester Körper in den Oberflächenschichten von Lösungen und „Suspensionen" (Beobachtungen über Oberflächenhäutchen, Blasen, Emulsionen und mechanische Koagulation[2]). — An der freien Oberfläche einer großen Zahl kolloidaler Lsgg. von Proteïden und Nichtproteïden, von feinen und groben Suspensionen und einigen wenigen anscheinend kristalloiden Lsgg. bilden sich Häutchen von fester oder stark viskoser Masse; solche Häutchen können auch an der Trennungsfläche zweier Fll. entstehen. Die Erklärung dieser freiwilligen Entmischung liegt darin, daß der sich abscheidende Stoff die Fähigkeit hat, die Oberflächenspannung und damit die Oberflächenenergie des Lösungsmittels zu erniedrigen. Es läßt sich thermodynamisch ableiten, daß ein gelöster Stoff, der die Oberflächenspannung vermehrt, streben wird, die Oberfläche zu verlassen, während ein Stoff, der die Oberflächenspannung vermindert, sich an der Oberfläche ansammelt. Hierdurch wird auch die Abscheidung fester Körper durch mechanische Eingriffe, die eine Anhäufung von Oberflächenhäutchen hervorbringen können, die Fähigkeit gewisser klarer Fll., Schaumblasen zu bilden, und das Vermögen mancher nicht mischbaren Fll., beständige Emulsionen zu bilden, erklärt. Die Fähigkeiten, mechanische Oberflächenaggregate zu bilden, starke besondere Oberflächenviskosität zu zeigen und beständige Schaumblasen zu liefern, zeigen einen regelmäßigen — wenn auch

[1]) Verh. d. Ges. Deutsch. Naturf. u. Ärzte 1903, II, 2. Hälfte, S. 437—440; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1661—1662. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 336—346; vgl. JB. f. 1903, S. 75.

nicht ganz strengen — Parallelismus. Das Original enthält viele Einzelheiten. *Hz.*

Fritz Emslander und Herbert Freundlich. Oberflächeneinflüsse beim Bier und bei der Bierbereitung[1]). — Das Bier stellt sowohl eine kolloidale Lsg. wie eine übersättigte Gaslsg. dar. Als Kolloide kommen Dextrine und Eiweißstoffe in Betracht; beide gehen in ausgeprägtem Maße an die Oberfläche und begünstigen die Schaumbildung. Ein Konvektionsversuch mit Bier ergab, daß die Kolloide im Bier zur Kathode getrieben werden, somit ist Bier die Lsg. eines positiven Kolloids. Auch sein Farbstoff ist kolloidaler Natur, denn er bewegt sich ebenfalls zur Kathode, wo er abgeschieden wird. Vielfach äußert sich die Adsorptionsfähigkeit der im Bier vorhandenen Kolloide. So gehen Schaumhaltigkeit und Vollmundigkeit durchaus parallel; Kohlensäure ist im Bier mehr gelöst als in entsprechenden Alkohol-Wassergemischen oder in reinem W. Eine chemische Verb. der Kohlensäure mit Extraktstoffen ist unwahrscheinlich. Vielfach treten bei der Bierbereitung Wärmeentwickelungen auf, wie sie bei der Quellung, der Aufnahme von W. durch Kolloidstoffe, erfolgt; auf chemische Rkk. wie Enzymwirkung sind sie nicht zurückzuführen. Der Vergärungsgrad wird größer, je energischer die Gasentw.; diese steigt, je rauher und unbenetzbarer die Gefäßwände sind. Mit dem Vergärungsgrad geht parallel der Grad der Klärung. *H. R.*

Rudolf Höber und Dora Gordon. Zur Frage der physiologischen Bedeutung der Kolloide[2]). — Das Du Bois-Reymondsche Gesetz über die elektrische Erregung von Muskeln oder kontraktilem Plasma wird so ausgelegt, daß Erregung, d. h. Ausfällung um so eher zustande kommt, je schneller Ionen an die erregbaren Objekte herantransportiert werden. — Bekanntlich wird die Erregbarkeit von Protoplasten durch Narkotika herabgesetzt. Auch das Plasmahautkolloid *Lecithin* läßt sich durch Chlf., Ätherdampf oder Chloralhydrat narkotisieren, d. h. es entsteht in der narkotikumhaltigen Lecithinlsg. durch Calciumnitrat ein geringerer Niederschlag. Durch den Zusatz des Narkotikums, das für Lecithin ein Lösungsmittel ist, wird also das W. ein besseres Solvens für das Lecithin. — Einwertige Kationen wirken nach Loeb im allgemeinen toxisch auf Plasmahaut, zwei- und dreiwertige dagegen antitoxisch. Die Erklärung hierfür liegt nach den Vff. in Versuchen von Linder und Picton, nach denen bei der Ausfällung eines anodischen Kolloids durch die Mischung zweier Salze mit einwertigem Kation oder zweier Salze mit zweiwertigem Kation sich die Wirkungen addieren, wogegen bei der Fällung durch ein Gemisch mit ein- und zweiwertigem Kation eine gegenseitige Hemmung eintritt. *Hz.*

N. Castoro. Zur Darstellung kolloidaler Metalle[3]). — Mit Hilfe von Acroleïn als Reduktionsmittel werden die Hydrosole von Gold und anderen Metallen dargestellt. Das *Sol des Goldes* erhält man durch Zusatz von ganz wenig Acroleïn zu einer heißen, ganz schwach alkalischen Goldchloridlsg. Das flüssige Sol ist je nach dem Verdünnungsgrad der Lsg. verschieden gefärbt. In ähnlicher Weise werden mit Hilfe von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 317—328. — [2]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 432—441. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 126—131.

Acroleïn die Hydrosole des Platins, Palladiums, Osmiums und Rutheniums erhalten, welche zwei letzteren bisher überhaupt noch nicht dargestellt wurden. *H. R.*

C. Paal und Conrad Amberger. Über kolloidale Metalle der Platingruppe [1]). — Durch verd. wäss. ätzende Alkalien wird Eialbumin in der Wärme gelöst. Aus dieser Lsg. lassen sich zwei Spaltprodukte abscheiden, von denen das eine durch Säuren gefällt wird (*Protalbinsäure*), während das andere gelöst bleibt (*Lysalbinsäure*). Die Alkalisalze beider Säuren geben mit Schwermetallsalzen Niederschäge, in denen das Schwermetall an die Stelle des Alkalis getreten ist. Diese Fällungen können sich in fixen, ätzenden Alkalien wieder lösen, ohne daß sich das Schwermetall dabei als Hydroxyd oder Oxyd abscheidet, sondern die Alkalien enthalten das Oxyd bzw. Hydroxyd in kolloidaler Form gelöst. Diese Hydrosole lassen sich, gemischt mit protalbin- oder lysalbinsaurem Alkali, auch in fester, dauernd wasserl. Form gewinnen, und weiter gelingt es, durch Erwärmen eines solchen kolloidalen Silberoxyds oder Goldoxyds kolloidales Silber oder Gold herzustellen, wobei die Eiweißspaltprodukte das reduzierende Agens sind. Es ließen sich ferner gewisse kolloidale Schwermetalloxyde, wie sie unter Anwendung der beiden Eiweißspaltprodukte erhältlich sind, auch durch andere Reduktionsmittel zu kolloidalen Metallen reduzieren. In dieser Weise gewannen die Vff. kolloidales *Platin* und *Palladium* bei Ggw. von protalbinoder lysalbinsaurem Natrium durch Hydrazinsulfat, während Formaldehyd und Hydroxylamin nicht zum Ziele führten; kolloidales *Iridium* wurde durch Einw. von Natriumamalgam gewonnen. Diese kolloidalen Metalle lassen sich in fester, wasserl. Form herstellen und werden aus ihren Lsgg. durch Säuren gefällt. Die Niederschläge sind in W. unl., lösen sich aber wieder in Alkalien mit den ursprünglichen Eigenschaften. Es folgt eine genaue Beschreibung der drei kolloidalen Metalle. *Hz.*

L. Vanino und F. Hartl. Über neue Bildungsweisen kolloidaler Lösungen und das Verhalten derselben gegen Baryumsulfat [2]). — Aspergillus oryzae, zur Pilzklasse der Ascomyceten gehörig, besitzt ein großes Reduktionsvermögen; mittels dieses Pilzes gelingt es ohne Anwendung von Wärme, kolloidale Metalllsgg. herzustellen; es wird besonders eine kolloidale Goldlsg. beschrieben. Kolloidale Goldlsg. ohne Anwendung von Wärme erhält man auch durch Reduktion mit alkoh. Phosphorlsg. Zur Herstellung von kolloidalen Sulfidlsgg. eignen sich die Cyanidlsgg. von Schwermetallen gut. In dieser Weise waren kolloidale Silber-, Kupfer- und Cadmiumsulfidlsgg. herstellbar. Bei diesen und anderen kolloidalen Sulfidlsgg. haben die Vff. die fällende Wirkung von Baryumsulfat auf Suspensionen studiert und gefunden, daß die Ausschüttelung der Kolloide durch größere Quantitäten Baryumsulfat stets zum Ziele führt. Die Wirkung des Baryumsulfats ist rein mechanisch. Diese und analoge Erscheinungen bestärken die Vff. in ihrer Anschauung, daß die Kolloidlsgg. als Suspensionen zu betrachten sind. *Hz.*

Arthur Müller. Glycerin als Medium für kolloidale Metallsulfide [3]). — Setzt man zu einer Lsg. eines Nickelsalzes Schwefelammonium,

---

[1]) Ber. 37, 124—139. — [2]) Daselbst, S. 3620—3623. — [3]) Chemikerzeit. 28, 357—358.

so färbt sich die Fl. dunkelbraun, ohne daß zunächst ein Niederschlag entsteht. Nach 24stündigem Stehen scheidet sich dann das Nickelsulfid als schwarzer Niederschlag ab. Wählt man als Lösungsmittel für diesen Versuch an Stelle des W. Glycerin, so entsteht eine homogene tief dunkelbraune Lsg., die auch nach mehreren Wochen keine festen Teilchen abscheidet. Der Vf. nimmt an, daß das gebildete *Nickelsulfid* in dieser Fl. kolloidal gelöst ist, und daß das zähflüssige Medium die kolloid suspendierten Teilchen vor der Ausflockung schützt, was von Lobry de Bruyn bei Gelatinelsgg. u. a. auch schon beobachtet worden ist. In Glycerinlsg. war auch kolloidales Kobalt-, Eisen- und Zinksulfid erhältlich, deren Darst. genauer beschrieben wird. Dagegen mißlang die Gewinnung von kolloidalem Mangansulfid. Die Versuche sollen weitergeführt werden. *Hz.*

F. Garrigon. Kolloidaler Zustand der Metalle in Mineralwässern; natürliche Oxydasen und ihre therapeutische Wirkung [1]). — In der alten Mineralquelle von Eaux-Bonnes lassen sich durch Dialyse organische Kolloide und Kristalloide trennen. Der größte Teil der Schwermetalle gehörte zu den Kolloiden. Diese entsprechen den organischen Metallverbb., wie sie von Trillat, Lumière u. a. als Oxydasen beschrieben wurden. Die klinische Bedeutung dieser Oxydasen ist von Robin und Bordet besprochen worden. In ähnlicher Weise spielen die in Mineralwässern enthaltenen organischen Metallverbb. ihre therapeutische Rolle. *Hz.*

Paul Rohland. Über die Reaktionsfähigkeit des Calciumsulfats in kolloidalen Medien [2]). — Das Verhalten des Hemihydrates des *Calciumsulfats* in Gelatinelsg. zeigt deutlich, in welcher Weise ein unl. anorganischer Stoff in seiner Reaktionsfähigkeit durch ein kolloidales Medium beeinflußt wird, obwohl es sich hier nicht um einen Niederschlag, sondern um die Bildung des Dihydrates handelt. Der Vorgang besteht aus der Hydratation und der Erhärtung. Die Hydratationsgeschwindigkeit ist kleiner als in reinem Wasser, der Erhärtungsvorgang bleibt aus, daher ist seine Ursache nicht nur in der Verfilzung der Kristalle des Dihydrates zu suchen. Der Erhärtungsvorgang ist wahrscheinlich der Bildung einer verd. festen Lsg. des Kristallisations-, Konstitutions- oder diluten W. mit dem Calciumsulfat zuzuschreiben. In der Gelatinelsg. bleibt der Erhärtungsprozeß des Dihydrates dann deshalb aus, weil in diesem kolloidalen Medium die gegenseitige molekulare Durchdringung der Komponenten nicht stattfinden kann, wie sie festen Lsgg. eigentümlich ist. *H. R.*

Wilhelm Biltz und Z. Gatin-Gruzewska. Ultramikroskopische Beobachtungen an reinen Glycogenlösungen [3]). — Auch reinstes *Glycogen* zeigt bei ultramikroskopischer Betrachtung kleinste Teilchen von wechselnder Größe, die von den Darstellungsbedingungen der Lsg. abhängt. *Hz.*

Victor Henri und André Mayer. Die Anwendung der Phasenregel auf das Studium der Kolloidfällung [4]). — Vom Standpunkt der

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1067—1068. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 182—184. — [3]) Compt. rend. **139**, 507—509. — [4]) Daselbst **138**, 757—760.

Phasenregel kann man kolloidale Lsgg. entweder als einphasige oder zweiphasige Systeme betrachten. Im ersten Falle zeigen sie ein Verhalten wie Fll. in der Nähe des kritischen Entmischungspunktes, im zweiten Falle wird die Tatsache anschaulich, daß gewisse Kolloidfällungen reversibel sind und zu Gleichgewichten führen. Manche Erscheinungen, wie die Fällung bestimmter Gemische von Eiweiß, Kupfernitrat und Wasser stimmen nicht mit den theoretischen Anschauungen von Hardy und Bredig überein. *Hz.*

Wilhelm Biltz. Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe [1]). — Picton und Lindner haben beobachtet, daß besonders solche Kolloide sich gegenseitig ausfällen, welche unvermischt durch den elektrischen Strom in entgegengesetzter Richtung getrieben werden. Spring machte die entgegengesetzte Erfahrung. Vf. ermittelte an einer großen Anzahl von Kolloiden die Wanderungsrichtung und konnte durch Vereinigung entgegengesetzt geladener Hydrosole bestätigen, daß auch ohne Elektrolytzusatz gegenseitige Fällung eintritt; gleichartig geladene fällen einander nicht. In bezug auf die Mengenverhältnisse ist zu erwähnen, daß bei Einw. zweier entgegengesetzt geladener Kolloide in wechselnden Mengenverhältnissen ein Optimum der Fällungswirkung beobachtet wird; bei Überschreitung der günstigen Bedingungen nach beiden Richtungen findet überhaupt keine Ausfällung mehr statt. Die Annahme, daß bei dieser Ausfällung die Potentialdifferenz zwischen Kolloidpartikeln und W., welche die Stabilität der Lsgg. bedingte, aufgehoben wird, kann trotz gewisser theoretischer Schwierigkeiten zur Klärung der Vorgänge dienen; das erwähnte Optimum entspricht dann der elektrochemischen Äquivalenz der zusammengebrachten Kolloidmengen. — Man kann die ausfällende Wirkung vieler, besonders hochwertiger Salze erklären, wenn man annimmt, daß das hauptsächlich Wirksame die in ihnen hydrolytisch gebildeten Metallhydroxyde sind. Es wurde die Fällungswirkung von so gebildeten Kolloiden, also Kolloid-Elektrolytgemischen mit der Wirkung der reinen kolloidalen Hydroxyde verglichen und gefunden, daß bei entsprechenden Mengen die ersteren wirksamer sind als die zweiten. *Ba.*

Wilhelm Biltz und Otto Kröhnke. Über organische Kolloide aus städtischen Abwässern und deren Zustandsaffinität [2]). — Die in städtischen Abwässern vorhandenen, durch ihre Fähigkeit zum Übergang in Fäulnis charakterisierten organischen Substanzen sind im wesentlichen in kolloidaler Form gelöst. Durch Dialysierversuche wird gezeigt, daß im allgemeinen etwa die Hälfte bis ein Drittel der gesamten fäulnisfähigen Substanz nicht dialysierbar ist. Überführungsversuche hatten das Ergebnis, daß diese Stoffe negativ gegen W. geladen sind. Demnach war zu erwarten, daß positiv geladene Kolloide imstande sein müßten, auf die kolloidalen Abwasserstoffe Fällungswirkungen auszuüben. In der Tat konnte durch kolloidale Lsgg. von Eisen- und Zirkonhydroxyd eine Fällung der Fäulnisstoffe erzielt werden, wobei gleichzeitig die Flüssigkeit vollständig klar wurde. Dieses wichtige Ergebnis, daß kolloidale Abwasserstoffe durch Kolloide entgegengesetzten Vorzeichens gefällt werden, hat bereits in die Praxis Eingang gefunden, z. B. wird

[1]) Ber. 37, 1095—1116. — [2]) Daselbst, S. 1745—1754.

in Leipzig die Fällung der Abwasserstoffe mit Ferrisalzen vorgenommen, ein Verfahren, das bisher gute Resultate ergeben hat. *H. R.*

Wilhelm Biltz. Notiz über die Schutzwirkung von Salz auf Lösungen von Eiweißkörpern [1]). — Während man im allgemeinen immer die fällende Wirkung von Elektrolyten auf kolloidale Lsgg. hervorhebt, beschreibt der Vf. einige Fälle, wo gewisse salzhaltige Eiweißlsgg. nahezu völlig stabil sind, während sie im dialysierten Zustande einen beträchtlichen Teil ihres Gehaltes an die anorganischen Substrate abgeben. Die Messungen wurden an Pferdeblutserum und Nährbouillon angestellt. Unter Umständen können also Elektrolyte Schutzwirkungen ausüben; der Grad der Schutzwirkung ist nicht nur von der Art der Kolloide, sondern auch von der Konz. des Solbildners abhängig, derart, daß ein Optimum existiert, jenseits dessen der Elektrolyt fällend wirkt. Diese Tatsachen besitzen eine physiologische Bedeutung insofern, als sie die Möglichkeit erweisen, daß der Salzgehalt der Körperflüssigkeiten nicht nur zur Erzielung eines isotonischen Zustandes beiträgt, sondern auch das Eiweiß vor der Fällung schützt, dadurch den Eiweißtransport unterstützt und bei der Ernährung eine wichtige Rolle spielt. *Hz.*

Arthur Müller und Paul Artmann. Über Fällungsversuche mit kolloidalen Metallsulfidlösungen [2]). — Ein organisches Kolloid übt auf die kolloidale Metallsg. eine schützende Wirkung vor dem ausfällenden Einflusse der Elektrolyte aus, welche nach Zsigmondy [3]) nach der Natur des Kolloids verschieden ist. Vff. untersuchten das diesbezügliche Verhalten organischer Kolloide bei kolloidalen Lsgg. der Metallsulfide. Bei Versuchen mit Arsentrisulfidlsg. ergab sich, daß Caseïn und Gummi am intensivsten schützen, indem schon 0,3 bzw. 0,5 ccm von 0,02 %igen Lsgg. eine merkliche Wirkung ausüben. Sehr wenig schützt Dextrin, gar nicht eine Rohrzuckerlsg. Leim zeigt ein abweichendes Verhalten, was darauf hinweist, daß Leim mit dem kolloidalen As_2S_3 einen durch Spuren von Elektrolyten ausfallenden Niederschlag bildet. Setzt man mehr Leimlsg. zu, so zeigt sich eine intensive Schutzwirkung; ähnlich verhält sich Albumin. Als Elektrolyt für die Fällungsversuche wurde eine Lsg. von 50 g reinem NaCl im Liter verwendet. Bei Versuchen mit Cadmiumsulfidlsg. zeigten Gummi und Caseïn intensive Schutzwirkung; Leim, Albumin und Hausenblase geben in geringeren Mengen bei Zusatz von wenig NaCl Niederschläge mit der CdS-Lsg., größere Zusätze hiervon üben, besonders bei Leim und Hausenblase, eine intensive Schutzwirkung aus. Dextrin in 2 %iger Lsg. und 0,5 %ige Rohrzuckerlsg. schützen gar nicht. Bei Versuchen mit Silbersulfidlsg. zeigten Gummi und Caseïn eine beträchtliche schützende Wirkung, Caseïn eine etwa doppelt so starke als Gummi. Leim, Albumin und Hausenblase geben in geringer Menge *keine* Fällung, sondern üben eine schützende Wirkung aus. Dextrin in 2 %iger und Rohrzucker in 0,5 %iger Lsg. sind ohne Wirkung. Während nach Zsigmondy bei kolloidalen Goldlsgg. Leim und Hausenblase die Goldteilchen am intensivsten schützen, üben bei den untersuchten Metallsulfidhydrosolen Gummi und Caseïn eine weitaus höhere Schutzwirkung aus. *Dz.*

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 937—938. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 7, 149—151. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 40, 697 (1901).

Joachim Hausmann. Über Niederschlagsbildungen in Gallerten [1]. — Es wird eine große Reihe von Versuchen über die Bildung von Niederschlägen in Gelatine angestellt. Eine bestimmte Salzgelatinelsg. wird nach dem Erstarren mit wäss. Salzlsg. zusammengebracht. In der Gallerte bildet sich bei geeigneter Wahl von Salzen ein dichter Niederschlag, welcher unter Bildung einer scharfen Grenzschicht steigt. Die Höhe der Niederschlagssäule wird dann in ihrer Abhängigkeit von der Konz. der Salz- und Gelatinelsg. festgestellt. Was die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Niederschlagsbildung und der Wanderungsgeschwindigkeit betrifft, so ergeben zahlreiche einwandfreie Versuche, daß die Steighöhen des Niederschlages und demgemäß die Reaktionsgeschwindigkeit nur von dem in die Gelatine diffundierenden Ion abhängig ist, welches in den Niederschlag eintritt, und unabhängig von dem anderen Ion, mit welchem dasselbe verbunden ist. Daraus folgt, daß die Niederschlagshöhe nur von der Wanderungsgeschwindigkeit des in den Niederschlag eintretenden Ions abhängt. Dies Ergebnis ist insofern von hohem theoretischen Interesse, als hier die erste nicht elektrolytische Methode zur Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten vorliegt. *H. R.*

H. Bechhold. Die Ausflockung von Suspensionen bzw. Kolloiden und die Bakterienagglutination [2]. — Auf Grund zahlreicher neuer und der Wiederholung früherer Versuche ergeben sich folgende Resultate: Die Ausflockung ist ein zeitlicher Vorgang. Ihre Geschwindigkeit hängt von der Konz. der Suspension und der des Elektrolyten ab; je konzentrierter die Suspension und der Elektrolyt ist, desto größer ist die Ausflockungsgeschwindigkeit. Unterhalb einer bestimmten Konz. von Suspension und Elektrolyt hört die Ausflockung praktisch auf; oberhalb dagegen ist die Geschwindigkeit unabhängig von der Elektrolytkonz. Zwischen der Ausflockung von Bakterien, Agglutininbakterien und unorganisierten Suspensionen bzw. Kolloiden besteht kein prinzipieller Unterschied. Die Ausflockung von Bakterien und Agglutininbakterien ist abhängig von der Wertigkeit des Kations, dessen Wanderungsgeschwindigkeit, dessen Zersetzungsspannung und der elektrolytischen Dissoziation des Elektrolyten. Bakterien werden durch ein- und zweiwertige Kationen mit höherer Zersetzungsspannung nicht ausgeflockt. Die Ausflockung von unorganisierten Suspensionen und Kolloiden zweiter Ordnung kann durch Kolloide erster Ordnung, wie Eiweiß, Gelatine, gehemmt werden, Agglutininbakterien dagegen nicht. Die Hemmung erfolgt nicht durch Erhöhung der Viskosität des Suspensionsmittels, sondern dadurch, daß sich eine Hülle von z. B. Gelatine um die Suspension bildet. Letztere verhält sich so, als ob sie nur aus dieser Hülle bestände. Durch chemische Behandlung von Bakterien mit Bleinitrat, Säuren usw. entstehen Bakterien, die Übergänge von den Bakterien zu den Agglutininbakterien bilden. Bakterien wandern im elektrischen Strom wie alle echten Suspensionen zur Anode. Agglutininbakterien werden durch den elektrischen Strom agglutiniert. Bei Zusatz eines Kolloids erster Ordnung verhalten sich unorganisierte Suspensionen wie

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 110—145. — [2] Zeitschr. physik. Chem. **48**, 385—424.

Bakterien, Agglutininbakterien wie unorganisierte echte Suspensionen. Weder mit Röntgen- noch mit Radiumstrahlen wurde eine Ausflockung von Agglutininbakterien erzielt. *H. R.*

M. Neisser und U. Friedemann. Studien über Ausflockungserscheinungen[1]. — Die Arbeit enthält weitere Ausführungen zu der Mitteilung von Bechhold[2] über die Analogie zwischen Agglutination und Ausflockung anorganischer Suspensionen und behandelt die Resultate der Ausflockungsversuche in einer Emulsion von Mastix. Kolloide und Suspensionen entgegengesetzter elektrischer Ladung flocken sich aus bis zu einem Konzentrationsmaximum, über das hinaus keine Fällung mehr auftritt. Die Agglutination erscheint als Bindeglied zwischen der Fällung von Eiweißkörpern und anorganischen Suspensionen. *Hz.*

M. Neisser und U. Friedemann. Studien über Ausflockungserscheinungen. II. Beziehungen zur Bakterienagglutination[3]. — Bakterien werden wie anorganische Kolloide durch Säuren und Salze gefällt. Kationen mit niedriger Entladungsspannung haben ein großes, mit hoher Entladungsspannung ein niedriges Fällungsvermögen; daher wird die Ausflockung von Schwermetallsalzen leicht, von Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle nur schwer (von manchen gar nicht) bewirkt. Das Verhalten der Bakterien gegen Salze ist dem des Eiweißes analog. Bakterien werden auch durch Nichtelektrolyte, z. B. Formalin, gefällt. Agglutininbakterien sind wahrscheinlich ein Gemisch von Kolloiden. Bezüglich der Erklärungsversuche mancher der hierher gehörigen Erscheinungen, sowie zahlreicher Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. *Hz.*

Thermometrie. Thermochemie.

J. H. van't Hoff. Einfluß der Änderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit[4]. — Bei der gewöhnlichen Beziehung zwischen freier Energie, Wärmeentw., Temperatur und Umwandlungspunkt wird die Änderung der spez. Wärme nicht berücksichtigt. Mit Berücksichtigung dieser Änderung leitet Vf. die Gleichung ab: $E = E_0 + AT - STlT$. (E freie Energie, E_0 Umwandlungsarbeit beim absoluten Nullpunkt, A eine K., T Temperatur der Umwandlung, S Differenz der spez. Wärmen.) Die Gleichung wird angewendet auf eine Umwandlung ohne Konz.-Änderung, bei welcher AT fortfällt. Nach der Gleichung muß ferner bei Schmelzungen und Umwandlungspunkten die spez. Wärme des gebildeten Körpers größer sein als die des bei niedriger Temperatur stabilen. Die Gleichung bestätigt auch den Satz, daß beim absoluten Nullpunkt die Reaktionswärme die Richtung der Rk. bestimmt. Bei hoher Temperatur werden aber nur diejenigen Rkk. im Sinne der Wärmeabsorption verlaufen, bei welchen S einen positiven Wert hat. *Ba.*

---

[1] Münch. med. Wochenschr. 51, Nr. 11; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1387—1388. — [2] Siehe vorstehendes Referat. — [3] Münch. med. Wochenschr. 51, Nr. 19; Ref. Chem. Centr. 75, II, 387—388. — [4] Boltzmann-Festschrift 1904, S. 233—241.

de Forcrand. Über die Möglichkeit der chemischen Reaktionen [1]). — Der thermochemische Satz, nach welchem alle exothermen Rkk. möglich sind, unterscheidet sich von dem thermodynamischen Satze, nach welchem alle diejenigen Rkk. möglich sind, bei denen ein positiver Betrag frei verwandelbarer Energie frei wird, nur durch Vernachlässigung eines Korrektionsgliedes q', das der Entropiezunahme entspricht. Vf. meint, daß diese Vernachlässigung durch die Erfahrung gerechtfertigt sei. Auch wäre — gegenüber der sehr einfachen Bestimmung des Vorzeichens der Rk.-Wärme — die Auswertung der Differenz $q - q'$ so kompliziert, daß die „thermodynamische Regel von keinerlei Nutzen, die thermochemische dagegen das einzige Kriterium für die Möglichkeit chemischer Rkk." sei. *A.*

de Forcrand. Über die Voraussicht chemischer Reaktionen [2]). — Sind von einem gegebenen Anfangszustande aus 2 Rkk. möglich, wenn man jede für sich betrachtet, so wird in der Tat diejenige eintreten, bei welcher die größere Menge verwandelbarer Energie frei wird. Von Berthelots Satz der maximalen Arbeit unterscheidet sich diese Regel durch Berücksichtigung eines Korrektionsgliedes, welches sich als die Differenz zweier Entropiezunahmen darstellt. Vf. meint, daß die Vernachlässigung dieses Gliedes in den meisten Fällen — alle Dissoziationsvorgänge ausgenommen — gerechtfertigt sei, und daß daher das weniger strenge Prinzip der maximalen Arbeit zurzeit als der einzige Leitfaden betrachtet werden müsse. *A.*

M. Berthelot. Bemerkungen über einige thermochemische Regeln betreffs der Möglichkeit und der Voraussicht von Reaktionen [3]). — Vf. bespricht seine bekannten thermochemischen Sätze und meint, daß sie vielfach mißverstanden worden seien. Besonders müsse stets beachtet werden, daß alle Dissoziationsrkk., alle Änderungen des Aggregatzustandes und alle Auflösungsvorgänge sorgfältig aus der Rechnung auszusondern sind. Gegenüber seinen ersten Arbeiten habe er erkannt, daß bei strenger thermodynamischer Rechnung die Entropiezunahme berücksichtigt werden müsse; indessen sei dieser Wert in der großen Mehrzahl chemischer Rkk. zu vernachlässigen. Dies beweisen seine zahlreichen experimentellen Bestätigungen des Satzes von der maximalen Arbeit. *A.*

J. A. Harker. Über Hoch-Temperaturnormalen (High Temperature Standards) des physikalischen Nationallaboratoriums. Ein Beitrag zur Vergleichung von Platinthermometern, Thermoelementen mit dem Gasthermometer [4]). — Die mit Hilfe von Platinthermometern, geaichten Thermoelementen und Gasthermometer erhaltenen Temperaturen werden miteinander verglichen, und innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles von 500 bis 1000° wird eine befriedigende Übereinstimmung gefunden. Das Gasthermometer war mit reinem Stickstoff gefüllt, die Erwärmung geschah in einem elektrischen Widerstandsofen. Die Versuche bestätigen zugleich Callendars Parabelformel. *L.*

A. Kühn. Thermometer mit verstellbarer Skala [5]). — Auf dem oberen Ende des *Thermometers* ist eine Messinghülse mit Gips befestigt.

---

[1]) Compt. rend. **139**, 905—908. — [2]) Daselbst, S. 908—911. — [3]) Daselbst, S. 1006—1009. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 217—219. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 795.

Die Skala wird durch eine Gabel mittels einer kleinen Schraube an einem Stäbchen befestigt, welches durch den Boden der Hülse nach außen reicht. Die Feststellung geschieht durch eine kleine seitliche Schraube in der Hülse. Das Instrument wird von Siebert u. Kühn in Kassel geliefert. *B.*

Adrien Jacquerod und F.-Louis Perrot. Über die Anwendung von Helium als Thermometersubstanz und über seine Diffusion durch Quarz[1]). — Bei den Versuchen der Vff., die Ausdehnung von Gasen bei hohen Temperaturen mittels eines Quarzgefäßes genau festzustellen, zeigte sich, daß *Helium*, ebenso wie Wasserstoff, durch das Quarzgefäß diffundierte und dadurch die Untersuchung an diesem Gase vereitelt wurde. Die Diffusion ist bei 1100° sehr stark, bei 510° erfolgt die Diffusion noch ziemlich rapid, und selbst bei 220° nimmt, wenn auch sehr langsam, der Druck im Reaktionsgefäß stetig ab. *L.*

Giuseppe Magri. Ein neues Thermometer für Kryoskopie und Ebullioskopie bei niederen Temperaturen[2]). — Das Thermometer ist nach Art des Walferdinschen mit zwei Behältern gebaut, aber in einer gewissen Entfernung von der Kugel im rechten Winkel gebogen und trägt etwas hinter der Krümmung im horizontalen Teil eine kleine Anschwellung, die zur Aufnahme des Hg-Tröpfchens bestimmt ist. Mit dieser Abänderung ist das Thermometer gegen Bruch vollkommen geschützt. *Si.*

C. Siebert. Hochgradige Thermometer aus Quarzglas[3]). — Versuche, an Stelle von Quecksilber andere Metalle, wie Zinn, Kalium, Natrium usw., zur Füllung zu benutzen, lieferten ein negatives Resultat, so daß man zu Quecksilber zurückkehrte. Es wurden Einschlußthermometer bis + 580° C, welche mit N_2 unter einem Druck von 20 atm. gefüllt waren, hergestellt, sowie solche, welche mit Hg und N_2 unter einem Druck von 60 atm. gefüllt waren. Letztere gestatteten Temperaturen bis etwa 720° C mit Sicherheit zu messen. An Stelle der sonst üblichen Milchglasskala wurde eine solche aus Nickelstahl verwendet. Die an anderen hochgradigen Thermometern auftretenden empfindlichen Nachteile, wie Anstieg des Nullpunktes, Erweichen, Springen des Glases ohne äußere Veranlassung, treten bei Thermometern aus Quarzglas nicht auf. Preis 145 M. *L.*

Hermann Rabe. Über Messungen von höheren Temperaturen in der Technik[4]). — Vf. bespricht einige Beobachtungen, die er an Glas- bzw. Platinthermometern in der Technik gemacht hat. Er weist darauf hin, daß Glasthermomether bei ständiger Anwendung mit der Länge der Zeit in ihren Temperaturangaben sich ganz bedeutend verändern. Die Schuld liegt an einem nicht genügend widerstandsfähigen Glasmaterial, ferner bewirkt die Unreinheit der verwandten Gase und des Quecksilbers Fehler. Für technische Anwendung empfiehlt Vf. Keiser und Schmidtsche Pyrometer aus Eisen bzw. Konstantan an Stelle von Platin, welche, durch Angaben des Vfs. verbessert (Schutz vor Oxydation und Erhöhung der Widerstandsfähigkeit), genau sind und sich auch bewährt haben. *L.*

[1]) Compt. rend. **139**, 789—790. — [2]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 387—388. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 158. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 39—49.

Steinle und Hartung, Quedlinburg a. H. Zeigerthermometer mit Kapillarfeder. D. R.-P. Nr. 151480 [1]. — Durch Ausdehnung und Zusammenziehung einer Kapillarfeder wird, ähnlich wie beim Wellblechmanometer, durch Übertragung ein Zeiger auf und ab bewegt, unter dem die Wärmeskala angebracht ist. *Bsch.*

H. Schultz, Berlin. Wärmeregler. D. R.-P. Nr. 152638 [2]. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 103194 [3]. — Der elektrisch leitende Zeiger eines Metallthermometers spielt zwischen zwei auf einem gemeinsamen Zeiger befestigten und auf verschiedene Temperaturen einstellbaren elektrischen Kontakten. Die Erfindung besteht darin, daß die Drehpunkte des Thermometerzeigers und des gemeinsam einstellbaren Doppelkontaktes zusammenfallen. Dadurch wird der Vorteil erreicht, daß die kreisförmige Skala, längs welcher der Kontaktzeiger eingestellt werden kann, volle 360°, ja sogar ein Vielfaches davon umfaßt. *Bsch.*

William H. Sodeau. Notiz über einige Temperaturregulatoren [4]. — An der Hand von Figuren beschreibt der Vf. ausführlich verschiedene Temperaturregulatoren, nämlich einen Dampfregulator mit Expansionstubus, einen elektromagnetischen Dampfregulator, ein elektrisches Kontaktthermometer, eine hochempfindliche Modifikation von Novys Gasregulator. Während der letztere gewöhnlich nur einen Behälter, entsprechend 1,5 ccm Hg, besitzt, wird hier die Empfindlichkeit gesteigert durch Anwendung eines cylindrischen Kolbens von 15 bis 20 ccm Kapazität. Der Kolben enthält gewöhnlich Toluol mit Hg; ersteres kann jedoch nach Bedarf durch Kohlenwasserstoffe bzw. Alkohole ersetzt werden. *L.*

Amedeo Herlitzka. Über eine neue Methode graphischer Temperaturregistrierung [5]. — Dieser Registrierapparat soll hauptsächlich den Anforderungen genügen, welche bei *physiologischen* Experimenten in bezug auf Empfindlichkeit und Genauigkeit gefordert werden. Verwendet wird ein Luftthermometer bei konstantem Druck und variablem Vol. Die Änderung von einem bestimmten Luftvol. wird mittels eines Mossoschen Plethysmographen gemessen und registriert. *L.*

N. S. Kurnakow. Eine neue Form des Registrierpyrometers [6]. — Um subjektive Beeinflussung zu vermeiden und die Umwandlungstemperatur von Legierungen, Silikaten usw. genau festzulegen, hat der Vf. ein *thermoelektrisches Pyrometer* mit automatischer Aufzeichnung konstruiert. Dasselbe ist dem Roberts-Austenschen [7] Registrierapparat nachgebildet. Um jedoch Diagramme für Prozesse aufnehmen zu können, die länger als 10 Minuten dauern, benutzt der Vf. einen Trommelregistrierapparat, wie er zur Messung des Erdmagnetismus gebraucht wird (Prinzip von Eschenhagen-Toepfer). Das Ende einer vollen Trommelumdrehung wird durch das Signal einer elektrischen Klingel angezeigt. Vf. benutzt sehr empfindliches Bromsilberpapier,

---

[1] Patentbl. 25, 1251. — [2] Daselbst. — [3] Vgl. Patentbl. 20, 698 u. 23, 982. — [4] Chem. Soc. Ind. J. 23, 1134—1136. — [5] Accad. dei Lincei Rend. 13, II, 447—452. — [6] Zeitschr. anorg. Chem. 42, 184—202; J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 841—857. — [7] Lond. R. Soc. Proc. 42, 347; JB. f. 1891, S. 101; f. 1894, S. 325.

als Lampe wird eine Glüh- bzw. Bogenlampe benutzt, die Konzentrierung der Lichtstrahlen geschieht mittels zweier Linsen. Mit diesem Apparat hat Vf. die Erstarrungskurven von Sb, Zn, Bi, Sn, Cd aufgenommen, die Form der Kurven erweist sich als außerordentlich charakteristisch für die einzelnen Metalle. Bei Sn und Sb tritt eine stark entwickelte Fähigkeit zur Überkaltung auf. Alle Kurven zeigen deutliche Knicke (außer Sb); je reiner das Metall ist, desto geringer ist der Unterschied zwischen den Temperaturen des Beginns und des Endes der Erstarrung. Für Zn, Sn, die leicht in reinem Zustande erhalten werden können, sind diese Unterschiede nicht groß, aber für Bi, besonders aber für Sb erreichen sie erhebliche Beträge. *L.*

Ch. Féry. Über ein neues Pyrometer[1]). — Hierüber wurde im vorigen Jahre schon berichtet[2]). *L.*

Thomas Gray. Messung hoher Temperaturen[3]). — Vf. beschreibt die verschiedenen bekannten Pyrometer zur Bestimmung hoher Temperaturen, als da sind: Gasthermometer, Thermoelement, Widerstandsthermometer und schließlich das optische Pyrometer von Wanner. Bei der Besprechung der kalorimetrischen Methode empfiehlt Vf. Eisen als geeignetes Metall. Vf. empfiehlt, bei Temperaturen über 1600° das Wannerpyrometer zu benutzen, bei Temperaturen zwischen 1000° und 1600° Segerkegel, dagegen bei Temperaturen unter 1000° die calorimetrische Methode anzuwenden unter Benutzung von Eisencylindern. *L.*

H. Kayser. Zur Temperaturbestimmung strahlender Gase[4]). — Das Stefan-Boltzmannsche, sowie das Wien-Plancksche Gesetz ermöglichen aus der Strahlung eines festen Körpers seine Temperatur zu bestimmen; für die Strahlung der Gase fehlt eine ähnliche Handhabe. Vf. geht von der Annahme aus, daß das Verschiebungsgesetz auch für Gase gilt. Da wir annehmen dürfen, daß die Linien einer Linienserie demselben emittierenden Teilchen ihren Ursprung verdanken, wurden die Serien des A, He, Li zur Untersuchung herangezogen. Die Energie in den einzelnen Linien ließ sich nur durch Umwege ermitteln, so daß die gewonnenen Resultate nicht fehlerfrei sind; deutlich geht jedoch aus den angeführten Zahlen hervor, daß mit steigender Stromstärke die Intensität der kurzwelligen Linien stärker wächst; danach erscheint der Schluß berechtigt, daß auch bei Linienspektren das Gesetz der Verschiebung des Intensitätsmaximums mit der Temperatur wenigstens qualitativ gilt. Weiterhin wendet Vf. das Wiensche Gesetz direkt zur Temperaturbestimmung der Gase an und findet Zahlen, die mit anderweitig bekannten Daten nicht in Widerspruch stehen. Beim niedrigsten Druck von 1,2 mm und Anwendung von 4, 6, 8 Akkumulatoren ergeben sich als Temperaturen im Geißlerrohr (H) die Werte: 2200, 2340, 2760°. *L.*

Ewald Rasch. Die gesetzmäßige Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit von der Temperatur leuchtender Körper[5]). — Vf. zeigt, daß die Abhängigkeit der photometrischen Gesamthelligkeit Φ

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 701. — [2]) JB. f. 1903, S. 80. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1192—1197. — [4]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 38—42. — [5]) Ann. Phys. [4] 14, 193—203.

von der absoluten Temperatur T glühender Körper gegeben ist durch die Gleichung: $\ln \Phi = C - \frac{K}{T}$, wobei C und K Konstante sind. Die Gleichung wird dadurch gewonnen, daß in der von Lummer-Kurlbaum aufgestellten interpolatorischen Potenzregel $\Phi_1/\Phi_2 = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^x$ das Produkt aus Temperatur T und dem das Ansteigen der Temperatur charakterisierenden Exponenten x sich als konstant erweist. Unter Benutzung der von Lummer und Pringsheim gegebenen Daten für die Helligkeit des schwarzen Körpers berechnet Vf. den Smp. des *Iridiums* zu 2287° C. *L.*

F. Haber und F. Richardt. Über das Wassergasgleichgewicht in der Bunsenflamme und die chemische Bestimmung von Flammentemperaturen [1]). — Vff. bestimmen die K des Wassergasgleichgewichts, welches sich in dem inneren Kegel der Bunsenflamme herstellt. Die experimentelle Grundlage bildet die von Teclu angegebene Flammenspaltung. Vff. lassen das Leuchtgas durch ein enges Rohr in ein weiteres strömen. Am Ausgange des weiteren wird die Flamme entzündet. Nach Öffnung der Luftregulierung und Mischung der Luft mit dem Gasstrom springt ein Teil der Flamme, der dem inneren Kegel entsprechende, an den Ausgang des engen Rohres. Die Produkte dieser inneren Flamme können durch ein seitlich angesetztes Rohr entnommen werden. $\frac{[H_2O]}{[CO_2]} = k$ wird gravimetrisch, $\frac{[CO]}{[H_2]} = k'$ volumetrisch bestimmt. Die gesuchte K ist gleich $k . k'$. Dieselbe steht durch die van 't Hoffsche Formel in Beziehung zur Temperatur der Rk. und kann daher zur Bestimmung der Temperatur dienen. Die Bestimmung der K wird dadurch ermöglicht, daß in dem inneren Verbrennungskegel das Wassergasgleichgewicht sich durch eine unbekannte katalytische Wirkung einstellt, aber beim Erkalten der Gase nicht merklich verschoben wird. — Außer auf diesem chemischen Wege wird die Flammentemperatur auch thermoelektrisch und kalorimetrisch bestimmt. Die in vier Versuchsreihen gewonnenen Resultate werden zusammengestellt und diskutiert. Das auffällige grüne Leuchten des inneren Verbrennungskegels betrachten Vff. als Chemiluminescenz, und sie wenden sich gegen die Ansicht anderer Forscher, daß das Leuchten auf einer starken Temperaturerhöhung im Kegel beruhe. Die Frage, worauf das Leuchten der über dem Kegel schwach sichtbaren Aureole beruhe, wird dann eingehend behandelt. Vff. ziehen schließlich aus ihren Resultaten Schlüsse auf die Ursache der Leuchtkraft des Auerstrumpfes. Die einen vermuten, daß die Leuchtkraft auf der Eigentümlichkeit des Strumpfes beruhe, die aufgenommene Wärme zu behalten, anstatt sich ihrer durch Strahlung zu entledigen. Andere glauben an katalytische Beeinflussung der Verbrennung. Vff. kommen zu dem Resultat, daß ein Katalysator wegen der schon vorhandenen Schnelligkeit der Rk. keine nennenswerte Temperatursteigerung bewirken könnte. *Ba.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 5—64; J. f. Gasbel. **47**, 809—815, 833—837, 864—869, 877—880.

W. Hempel. Über Schmelzpunktsbestimmungen bei hohen Temperaturen [1]). — Während die Smpp. der unter 1000° schmelzenden Körper meist bekannt sind, besitzen wir verhältnismäßig wenige Smp.-Bestimmungen von 1000 bis 1600°, während Smpp. über 1600° meist ganz fehlen. Vf. bespricht die Methoden zur Messung hoher Temperaturen, besonders die optischen, die auf Messung der Lichtstrahlung der erhitzten Körper beruhen. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, um die Smpp. von Substanzen bei sehr hoher Temperatur in wenigen Minuten zu bestimmen. Die elektrischen Widerstandsöfen sind hierfür bis etwa 1650° zu brauchen. Über diese Temp. hinaus werden die die App. erfüllenden Gase bzw. Dämpfe leitend, so daß der elektrische Strom nicht mehr in den Leitern, sondern frei durch die Gase geht, weshalb man bei Temperaturen oberhalb 1650° zweckmäßig den elektrischen Flammenbogen anwendet. Die von Heraeus mit Platinfolie hergestellten Widerstandsöfen sind bei Tempp. unter 1400° trefflich geeignete App.; bei höheren Tempp. werden sie zu schnell abgenutzt. Die unter Anwendung von Kohle als Leiter konstruierten Widerstandsöfen leiden an dem Mangel, daß sie entweder nur sehr klein hergestellt werden können, oder einen Strom von sehr geringer Spannung, aber großer Ampèrezahl erfordern, der in den Laboratorien meist nicht zu haben ist. Vf. hat einen Ofen konstruiert, der sowohl für Gleich- wie für Wechselstrom geeignet ist. Das Prinzip des Ofens besteht kurz darin, daß durch eine horizontal gelegte Chamotteplatte ein hohler Toncylinder geführt ist. Auf dem Toncylinder steht ein Schmelztiegel, der von einem aus schwachen Kohlestäbchen und Kohleschuhen zusammengesetzten Zickzackwiderstand umgeben ist. Der Tiegel samt dem Widerstande ist oben gut vor Wärmeausstrahlung geschützt; die Temperatur wird aus der Lichtstrahlung des Tiegels durch den Kohlecylinder von unten durch Spiegelablesung festgestellt. Ganz ähnlich ist eine Vorrichtung konstruiert, die Smpp. der schwerschmelzendsten Substanzen zu bestimmen. Als Ofen dient hier ein auf einer Graphitplatte gelagerter Kreidewürfel. Auf das zu schmelzende Substanzstück drückt von oben ein Stab, der mit einem Klingelkontakt versehen ist. Wenn letzterer die Schmelzung anzeigt, wird durch Spiegelung die Lichtstrahlung abgelesen. Zur Erreichung von Tempp. über 1650° bedient man sich an Stelle des Zickzackwiderstandes besser direkt des elektrischen Flammenbogens. Die Versuche lehrten, daß bei Tempp. bis zu etwa 1500° der durch Spiegelung hervorgerufene Fehler in der Temperaturbeobachtung etwa 25° beträgt. Man wird ihn bei 1700° zu 10° annehmen, bei den höchsten Tempp. ganz vernachlässigen können. Es wurden so folgende Smpp. bestimmt: $MgO = 2250°$, $CaO = 1900°$, $Al_2O_3 = 1880°$, Veitscher Magnesit = 1825°, Quarz = 1670°, Pt = 1670°, Chamotte Planskow = 1660°, Berliner Porzellan = 1550°, Knochenasche = 1470°. Korrigiert mußten folgende Smpp. werden: Veitscher Magnesit + 5 = 1830°, Quarz + 15 = 1685°, Pt + 15° = 1685°, Chamotte Planskow + 10 = 1670°, Berliner Porzellan + 10 = 1560°, Knochenasche + 30 = 1500°. *Bsch.*

Adrien Jacquerod und F.-Louis Perrot. Über den Schmelzpunkt des Goldes und die Ausdehnung einiger Gase zwischen 0 und

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, S. 715—725.

1000° [1]). — Da Quarz einen außerordentlich kleinen Ausdehnungskoëffizienten besitzt, benutzten die Vff. ein Thermometer aus diesem Material und bestimmten den Smp. des *Goldes* — bei Stickstofffüllung und konstantem Vol. — zu 1067°. Sie fanden weiter, daß die Ausdehnungskoëffizienten von Stickstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlenoxyd — mit diesen Gasen wurde das Thermometer successive gefüllt und die Druckänderung bestimmt — außerordentlich nahe liegen. Die Ausdehnung von Kohlensäure zwischen 0 und 1000° erwies sich etwas kleiner wie die zwischen 0 und 100°, war jedoch bedeutend größer wie die der oben genannten Gase. *L.*

James Dewar. Über elektrische Widerstandsthermometrie bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs [2]). — Diese Versuche hat der Vf. an elektrischen Widerstandsthermometern aus Pt, Au, Ag, Cu, Pd, Fe, Ni angestellt und gefunden, daß der Widerstand eines Metalles kontinuierlich mit der Temperatur abnimmt und in jedem Falle einem asymptotischen Endwerte sich nähert, daß weiterhin die parabolische Beziehung (Callendar) zwischen Temperatur und Widerstand bei sehr niederen Temperaturen nicht länger haltbar ist. *L.*

A. Quartaroli. Einige thermochemische Vergleiche [3]). — Mit Hilfe der Vektorentheorie und graphischer Darstellung untersucht Vf. die Beziehungen zwischen chemischer Zus. und physikalischen Eigenschaften organischer und anorganischer Substanzen. Die Behandlungsweise des Themas ist rein mathematisch. *Si.*

W. A. Tilden. Die spezifischen Wärmen von Metallen und die Beziehung der spezifischen Wärme zum Atomgewicht. 3. Teil. (Auszug [4]). — Vf. will prüfen, ob die Atomwärmen der Elemente beim Eintreten in Verbb. bei allen Temperaturen erhalten bleiben. Zur Untersuchung kamen Verbb. von Sn, Ag und Ni mit Te, und 2 Legierungen von Ag und Al. Die spez. Wärmen der Elemente sowohl als der Verbb. wurden in verschiedenen Temperaturintervallen zwischen dem Sdp. des flüssigen O und etwa 500° bestimmt und daraus die Atom- bzw. Mol.-Wärmen berechnet. Stets ergab sich für alle Temperaturen gute Übereinstimmung zwischen der Summe der Atomwärmen und der Mol.-Wärme. *A.*

Franz Streintz. Die spezifische Wärme einiger Schwefelmetalle in ihrer Beziehung zum elektrischen Leitvermögen [5]). — Unter Anwendung der Mischungsmethode hat der Vf. besonders die spez. Wärmen von Blei-, Quecksilber-, Silbersulfid untersucht. Die im pulverförmigen Zustande befindlichen Verbb. wurden in cylindrische Messingbüchschen gefüllt; die Erhitzung auf 100° erfolgte durch Wasserdampf, auf höhere Temperaturen im elektrischen Ofen. *Schwefelblei* wurde in den beiden Zuständen als natürlicher Bleiglanz und als amorphes Bleisulfid untersucht. Als mittlere spez. Wärme zwischen 15 und 100° ergab sich für den geschmolzenen Bleiglanz 0,0529, Bleiglanz in Kristallen: 0,0557, in der Form eines feinen Pulvers: 0,0601. Zwischen 100 und 110° tritt eine sprunghafte Änderung ein. Bei Anwendung dicht gepreßter

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1032—1034. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 244—251. — [3]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 293—323. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 226—227. — [5]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 196—203.

Stifte schließlich ergab sich zwischen 15 und 100°: 0,0648. Das amorphe Sulfid besitzt den größten Energieinhalt, als Mittelwert ergab sich 0,117. Die Untersuchung der beiden *Schwefelquecksilber*-Modifikationen in Pulverform ergab für den kristallinischen Zinnober: 0,0548, für das schwarze amorphe Sulfid 0,1026. Bei *Schwefelsilber* wurde die amorphe Modifikation im pulverförmigen Zustande untersucht. Zwischen 15 und 100° ergab sich als mittlere spez. Wärme 0,0804. Das Joule-Koppsche Gesetz verlangt 0,0706, die Übereinstimmung mit dem Gesetz ist danach mangelhaft. *L.*

Edmond van Aubel. Über die spezifische Wärme der Metallsulfide und das Joule-Neumann-Koppsche Gesetz [1]). — Nach Ansicht von Streintz [2]) wird das Joule-Koppsche Gesetz bei Schwefelsilber nicht erfüllt. Vf. weist darauf hin, daß die Resultate früherer Forscher: Regnault, Sella und Tilden, nur wenig voneinander abweichen und dem vom Joule-Koppschen Gesetze gelieferten Werte nahekommen, dagegen viel kleiner sind als der von F. Streintz angegebene Wert. Auch erscheint es nach Ansicht des Vfs. als illusorisch, das Joule-Koppsche Gesetz an Mineralien wie Bleiglanz bestätigen zu wollen, da, wie eine Tabelle zeigt, die von verschiedenen Forschern gefundenen Werte für die spez. Wärme des Bleiglanzes stark voneinander abweichen. *L.*

Ludwig Kunz. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen [3]). — Vf. bestimmte die spez. Wärme von *Kohlenstoff* (gereinigter Holzkohle) mit einem etwas modifizierten Bunsenschen Eiscalorimeter. Die Erhitzung geschah in einem Pt-Widerstandsofen von Heraeus. Das Kohlepulver befand sich in einer durch besondere Vorrichtung festgehaltenen Pt-Hülse, die direkt in das Eiscalorimeter hineinfiel. Für die Berechnung der Versuche wurde außer anderen Korrekturen auch die Benetzungswärme der Holzkohle (4,06 cal. pro 1 g Kohle) berücksichtigt. Die endgültigen Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben (t = Temperatur, s = spez. Wärme des Kohlenstoffs).

t	s	t	s
435	0,243	1059	0,362
561	0,290	1197	0,378
728	0,328	1297	0,381
925	0,358		

A.

H. v. Jüptner. Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen [4]). — Vf. berechnet die freien Energien der Rkk.: $H_2 + O = H_2O$, $CO + O = CO_2$, $C + O = CO$, $C + O_2 = CO_2$, $CO_2 + C = 2\,CO$ in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und zwar nach zwei Formeln: 1. $A_t = A_0 + \frac{A_\Theta - A_0}{\Theta} \cdot T$, 2. $A_T = A_0 + BT - 2{,}30259\,(\alpha_2 - \alpha_1)\,T \log T - (\beta_2 - \beta_1)\,T^2$. In der ersten wird also die freie Energie als eine lineare, in der zweiten als eine quadratische Funktion der Temperatur dargestellt. *Ba.*

---

[1]) Phys. Zeitschr. 5, 636. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Ann. Phys. [4] 14, 309—333. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 49—69.

H. v. Jüptner. Die freie Bildungsenergie einiger technisch wichtigen Reaktionen [1]). — In einer früheren Abhandlung [2]) hat Vf. bei der Berechnung der freien Bildungsenergie des CO aus amorphem C und O die von Le Chatelier ermittelte Molarwärme der Retortenkohle zwischen 0° und 250° zugrunde gelegt. Unter Berücksichtigung der Angaben desselben Autors über die Molarwärme der Kohle bei höheren Temperaturen korrigiert Vf. seine Berechnungen für die freie Bildungsenergie des CO aus den Elementen und des CO_2 aus den Elementen, sowie für die Bildung von CO aus CO_2 und amorpher Kohle. *Ba.*

H. v. Jüptner. Über die Bedeutung des Koëffizienten B im Ausdrucke für die Änderung der freien Energie [3]). — In dem Ausdrucke für die freie Energie, welche Vf. [4]) berechnet hat, ist die K B gleich der Gas-K, multipliziert mit einer K, welche sich durch Integration der van 't Hoffschen Gleichung ergibt $= \int \frac{Q_T\, d\, T}{R\, T^2} + l K$. Der Wert dieser K wird für die früher behandelten Gleichgewichte berechnet. *Ba.*

H. v. Jüptner. Zur Kenntnis der freien Bildungsenergien [5]). — Im Anschluß an die früheren Berechnungen des Vfs. [6]) und unter Berichtigung eines Fehlers in denselben werden die Bildungswärmen und freien Bildungsenergien folgender Rkk. als Temperaturfunktionen entwickelt: $H_2 + O = H_2O$, $CO + O = CO_2$, $C + O = CO$, $C + O_2 = CO_2$, $N_2 + O_2 = 2\,NO$, $N_2 + 3\,H_2 = 2\,NH_3$, $2\,CO = CO_2 + C$, $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$, $H_2O + C = CO + H_2$, $2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2$. Auf Grund der entwickelten Formeln werden nunmehr die Bildungswärmen und freien Bildungsenergien für Temperaturen vom absoluten Nullpunkt bis zu 5000° berechnet und die tabellarisch und graphisch dargestellten Ergebnisse von allgemeinen Gesichtspunkten aus diskutiert. *A.*

Thomas Gray und Joseph G. Robertson. Vergleichung einiger Calorimetertypen [7]). — Vff. haben an dem Lewis-Thompson-, sowie an dem William Thomson-Calorimeter Versuche angestellt. Bei dem ersten Instrument sind die erhaltenen Werte viel zu klein (1 bis 13 Proz.); bei Berücksichtigung der unverbrannten Menge Kohlenstoff werden die Werte besser, jedoch werden auch dann noch die Werte unzuverlässig, auch ist ihre Bestimmung dann sehr zeitraubend. Wird dagegen bei dem William Thomsonschen Calorimeter die Sauerstoffzufuhr genau geregelt, so sind die erhaltenen Resultate für die meisten praktischen Resultate genügend richtig. Die Methode der Berechnung aus analytischen Resultaten gibt nur angenäherte Werte. *L.*

P. Subow. Einige Bemerkungen über die Bestimmungen der Verbrennungswärmen mit Hilfe der calorimetrischen Bombe von Berthelot [8]). — Vf. weist auf eine Reihe von Fehlerquellen hin, welche bei der Arbeit mit der calorimetrischen Bombe möglich sind. *Lw.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 61—64. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 65—67. — [4]) Vgl. das vorangehende Referat. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 235—249. — [6]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 704—707. — [8]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 275—287.

Joseph W. Richards. Die Thermochemie der elektrolytischen Dissoziationstheorie [1]). — Auszug aus einem Vortrage vor der Amer. Elektrochem. Soc. *L.*

P. Th. Müller und Ed. Bauer. Neutralisationswärme einiger Pseudosäuren [2]). — Vff. benutzen bei ihren calorimetrischen Messungen die von Berthelot empfohlene Anordnung. Es werden gemessen die Neutralisationswärmen von *Isonitrosocyanessigsäure*, *Isonitrosocyanessigsäuremethylester*, *Isonitrosocyanessigsäureäthylester*, *Isonitrosoacetessigsäureäthylester*. Eine Versuchsreihe wird bei gewöhnlicher Temperatur, eine zweite bei 0° durchgeführt. Sodann wird calorimetrisch die Einw. von HCl auf die Na-Salze obiger Pseudosäuren untersucht. Es wird dann die Dissoziationswärme der Säure aus ihrer Neutralisationswärme und der Dissoziationswärme des W. berechnet. Die Übereinstimmung mit den experimentell aus der Einw. von HCl auf die Na-Salze gefundenen Werten ist gut. Es zeigt sich, daß die Funktion der Oximidogruppe thermochemisch betrachtet bei allen untersuchten Säuren dieselbe ist, und daß sie sich deutlich von der Funktion der Carboxylgruppe der Isonitrosocyanessigsäure unterscheidet. Diese letztere besitzt positive Ionisationswärme und ist mit normalen Säuren vergleichbar, deren Ionisationswärme schwach ist. Die Oximidosäuren nähern sich durch ihre größere Dissoziationswärme den Phenolen, HCN usw. Die *Isonitrososäuren*, welche zu der Klasse der *Pseudosäuren* gehören, besitzen also abnorme Dissoziationswärme. *Ba.*

P. Th. Müller und Ed. Bauer. Bestimmung der Dissoziationswärme einiger Isonitrososäuren (Pseudosäuren) mit Hilfe der Leitfähigkeitsmethode [3]). — Wenn man die Dissoziationskonstante und deren Temperaturkoëffizienten kennt, so kann man durch die van 't Hoffsche Formel die Dissoziationswärme berechnen. Λ_∞ wird berechnet nach der Gleichung: $\Lambda_\infty \mathrm{RH} = \Lambda_\infty \mathrm{HCl} - \Lambda_\infty \mathrm{NaCl} + \Lambda_\infty \mathrm{NaR}$. Vff. regulieren ihren Thermostaten mit einem Regulator, welcher teils mit $CaCl_2$-Lsg., teils mit Toluol gefüllt ist. Als Widerstandsgefäß wird dasjenige von Kohlrausch benutzt. Die Herstellung des Leitfähigkeitswassers und der Lsgg. wird eingehend beschrieben. Die Bestimmungen der Leitfähigkeiten werden bei verschiedenen Temperaturen und an den Na-Salzen des *Isonitrosoacetessigsäureäthylesters* und des *Isonitrosocyanessigsäuremethylesters* vorgenommen. Die mol. Leitfähigkeiten dieser Salze sind mit der Temperatur veränderlich, wie diejenige von NaCl, die Temperaturkoëffizienten sind von derselben Größenordnung. Die Salze folgen der Ostwald-Bredigschen Regel zwischen 0° und 40°. Bei Berechnungen von Λ_∞ für die Säuren selbst ergibt sich, daß Λ_∞ eine lineare Funktion der Temperatur ist. Es werden dann noch die Leitfähigkeiten der Säuren zwischen 0° und 40° für $V = 16, 32, 64$ bestimmt. Aus den Leitfähigkeiten werden die KK bei verschiedenen Temperaturen ermittelt und aus diesen KK die Dissoziationswärmen durch die van 't Hoffsche Formel berechnet. Die Übereinstimmung mit den thermochemisch gefundenen Daten ist gut. Nach diesen Resul-

---

[1]) Chem. News 89, 31—32, 37—40. — [2]) J. chim. phys. (Guye) 2, 457—471. — [3]) Daselbst, S. 472—497.

taten verhalten sich die *Pseudosäuren* thermodynamisch den normalen Säuren analog. *Ba.*

Julius Thomsen. Über die Verbrennungswärme organischer Verbindungen [1]). — Vf. hat für die Verbrennungswärme gasförmiger Kohlenwasserstoffe die Formel aufgestellt: für $C_aH_{2b} = a(x - v_1) + b(2y + v_1) + p_2(2v_1 - v_2) + p_3(3v_1 - v_3)$, wo x und y der Anteil der Verbrennungswärme, welcher jedem C-, bzw. H-Atom entspricht, v_1, v_2, v_3 die Wärmetönung der einfachen, doppelten und dreifachen Bindung zweier C-Atome, p_2, p_3 die Zahl der doppelten bzw. dreifachen Bindungen sind. Die Werte der drei Klammern können, in cal. ausgedrückt, experimentell bestimmt werden. P. Lemoult [2]) hat dagegen den Satz aufgestellt: Die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs ist nur von der Zahl der H-Atome und derjenigen der Bindungen zwischen den C-Atomen des Mol. abhängig, und zwar für $C_aH_{2b} = 2b.53 + p_1.51 + p_2.130 + p_3.210$. Vf. zeigt nun, daß diese Formel sich auf die seinige zurückführen läßt. Denn für alle Verbb. C_aH_{2b} gilt: $2a - b = p_1 + 2p_2 + 3p_3$. Wenn man hieraus p_1 berechnet und in die Lemoultsche Formel einführt, so erhält man eine der Thomsenschen analoge Form. Die Konstanten von Lemoult stimmen mit denen von Thomsen nicht gut überein. Vf. weist zur Stütze seiner Werte darauf hin, daß Lemoult bei seiner Berechnung gewagte und unbegründete Hypothesen benutzt hat, daß er irrtümlicherweise den Aggregatzustand seines Kohlenwasserstoffs unberücksichtigt gelassen und ebenfalls mit Unrecht den Wert der einfachen Bindung $= 0$ gesetzt hat. *Ba.*

Daniel Lagerlöf. Thermochemische Studien [3]). — Vf. unterwirft die Ergebnisse der Thomsenschen Arbeit einer ausführlichen Kritik und verurteilt Thomsens Hypothesen und Schlußfolgerungen. Er selbst kommt zu dem Ergebnisse, daß die Bildungswärmen der Kohlenstoffverbb. negativ, also ihre Verbrennungswärmen positiv sind, daß der Wärmewert der einfachen Kohlenstoffbindungen nicht konstant ist, sondern — wahrscheinlich gemäß einem bestimmten Gesetze — für jedes Kohlenstoffatom der normalen Kohlenstoffkette abnimmt. Daß ferner beispielsweise eine dreifache Bindung zusammengesetzt angesehen werden kann aus einer einfachen Bindung nebst 2 Bindungen anderer Natur als die einfachen, sog. „repetierte" Bindungen. Er zeigt, daß die Anzahl repetierter Bindungen für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe der Fettreihe $m + 1 - n/_2$ ist, und stellt die Verbrennungsgleichung auf (Thomsensche Bezeichnung):

$$\underset{\text{(konst. Druck)}}{f\,C_mH_m\,K.D} = mfC + n.fh_ck.V + (n/_2 + 2)\,0{,}29 + \Sigma\omega'_{m-1} + (m + 1 - n/2)\,\omega_r.$$ *L.*

Daniel Lagerlöf. Thermochemische Studien [4]). — Verliert ein Kohlenwasserstoff C_mH_n 2 Wasserstoffatome, so geht nach den mathematischen Ausführungen des Vf. die Hälfte (28,8 cal.) der Verbrennungsenergie in eine „repetierte" Bindung über und wird bei den ungesättigten

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 185—195. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 1, 496—553; vgl. die folgenden Referate. — [3]) J. pr. Chem. [2] 69, 273—309, 513—544. — [4]) Daselbst [2] 70, 521—559.

Kohlenwasserstoffen $C_m H_{n-2}$ latent, während die andere Hälfte der weggenommenen Energie für die Dissoziation der zur Verbrennung des Wasserstoffs erforderlichen Anzahl Sauerstoffmoleküle in Anspruch genommen wird. Zieht man von der berechneten Verbrennungswärme die Summe der bei der Verbrennung durch die Aufhebung der Bindungen entbundenen Wärmemengen ab, so erhält man die „reduzierte“ Verbrennungswärme. Die reduzierten Verbrennungswärmen sind für alle Kohlenwasserstoffe — bei konstantem Volumen — unter sich vergleichbar, sie sind Multipla der calorischen Grundzahl 3,6 cal. Die Daten Thomsens weichen von den so berechneten erheblich ab, die Daten Berthelots stets weniger als 0,1 Proz. Der experimentelle Fehler einer Bestimmung läßt sich nach der „Multipelregel“ des Vfs. berechnen. *L.*

H. E. Patten und W. R. Mott. Kritik von Clarkes neuem thermochemischem Gesetz [1]). — Anschließend an die Arbeit von Löben [2]), welcher das Unzulängliche von Clarkes Arbeit mathematisch nachwies, haben die Vff. graphisch gezeigt, daß die Clarkesche Formel den Tatsachen nicht entspricht. Durch die graphische Darst. treten die Abweichungen zwischen den nach Clarke berechneten Verbrennungswärmen und solchen nach Thomsens Zahlen berechneten klar zutage. *L.*

P. Lemoult. Über die Berechnung der Verbrennungswärme einiger organischer Stickstoffverbindungen [3]). — Vf. hat gezeigt [4]), daß man die Verbrennungswärme Z einer organischen Verb. $C_x H_y O_p$ berechnen kann durch:

$$Z = 102\,x + \frac{55}{2}\,y - \Sigma p\,\varphi + A.$$

Vf. dehnt seine Untersuchung auf stickstoffhaltige Verbb. aus. Unter Anwendung derselben Methoden treten als neue Bedingungen hinzu: $f(c\text{–}N) = {}^1/_2 f(c^2{=}N) = {}^1/_3 f(c^3{\equiv}N) = 31$ Cal., $f(N\text{–}H) = 23$ cal., wo c das Elementaratom, f die entsprechende Verbrennungswärme darstellen. Vf. hat 140 stickstoffhaltige Verbb. untersucht, bei 17 von 100 war die Annäherung kleiner als $^1/_{100}$, bei 15 von 100 zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{200}$ und bei 68 von 100 größer als $^1/_{200}$. *L.*

P. Lemoult. Bemerkung zu einer neuen Serie calorimetrischer Bestimmungen [5]). — Vf. stellt in einer Tabelle die Werte für die Verbrennungswärmen von 35 organischen Verbb. zusammen, die von E. Fischer und F. Wrede [6]) gefunden worden sind. Die Formel des Vfs. (vgl. voriges Referat) läßt diese Werte sehr genau berechnen. *L.*

P. Lemoult. Allgemeine Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme organischer Verbindungen und ihrer Konstitution. Berechnung der Verbrennungswerte [7]). — Ausführliche Zusammenfassung der hier schon früher referierten Einzelarbeiten des Vfs. *L.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1450—1453. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 34, 174; JB. f. 1903, S. 87. — [3]) Compt. rend. 138, 900—902. — [4]) JB. f. 1903, S. 88 f. — [5]) Compt. rend. 139, 633—635. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 687. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 31, 216—232; Ann. chim. phys. [8] 1, 496—553; J. chim. phys. (Guye) 2, 201—244.

C. N. Rüber und J. Schetelig. Verbrennungswärme einiger durch Lichtwirkung gebildeter polymerer und isomerer Verbindungen [1]. — C. Liebermann hat entdeckt, daß die gelbe *Cinnamylidenmalonsäure* durch längeres Belichten in eine neue weiße Säure von derselben prozentischen Zus. übergeht. Analog wurde von dem einen Vf. gezeigt, daß *Zimtsäure* durch Belichten in *α-Truxillsäure* übergeht. Vff. bestimmen mittels der Berthelotschen Bombe die Verbrennungswärmen der genannten 4 Säuren und finden keinen Unterschied zwischen der Verbrennungswärme der belichteten und der entsprechenden unbelichteten. Nach der Baeyerschen Spannungstheorie wäre ein Unterschied zu erwarten gewesen. Weiterhin hat Liebermann gefunden, daß das Licht auch noch auf ganz andere Weise wirken kann, indem seine *Allocinnamylidenessigsäure* durch Belichten in die gewöhnliche *Cinnamylidenessigsäure* überging. Vff. fanden, daß auch in thermischer Beziehung ein wesentlicher Unterschied besteht, insofern, als die Verbrennungswärmen dieser beiden Säuren sich um 8,9 Cal. unterscheiden. *L.*

G. Arth. Über die Bestimmung des calorimetrischen Effektes von Hochofengasen vermittelst der calorimetrischen Bombe [2]. — Während die Mahlersche Bombe zur Bestimmung der Verbrennungswärme fester und flüssiger Körper ausgezeichnete Resultate liefert, ist dies bei der Bestimmung von Gasen, namentlich infolge des geringen Anteiles verbrennbarer Substanz, nicht der Fall. Ein Fehler von $^1/_{100}{}^0$ am Thermometer kann das Resultat schon um 5 Proz. falsch machen. Da die genauen Gasdaten bekannt sind, schlägt der Vf. vor, die entwickelte Wärme theoretisch zu berechnen. *L.*

Spektralanalyse. Lichtemission, Lichtabsorption. Brechung.

P. Koethner. Probleme der Spektralanalyse für die Chemie [3]. — Daß die Spektralanalyse in der qualitativen Analyse verhältnismäßig selten angewendet wird, hat seinen hauptsächlichen Grund wohl in der gegenseitigen Beeinflussung der Spektra und den durch Temperatur und Druck erzeugten Komplikationen. So treten z. B. im Spektrum einer Zink-Cadmium-Legierung von nahezu äquimolekularer Zus. die Zinklinien nur sehr schwach hervor. Das Spektrum von Jodsilber zeigt nur die Linien des Silbers, nicht aber die des Jods und auch erstere nur mit Verschiebung der Intensitätsverhältnisse und Änderung des Charakters. Eigentlich praktische Anwendung findet die Spektralanalyse nur zur Untersuchung einer Substanz auf Verunreinigungen. Ferner ist von Wichtigkeit, daß die Regelmäßigkeiten in der Anordnung der Spektrallinien Anhaltspunkte geben, um auf andere Eigenschaften der untersuchten Elemente, z. B. das Atomgew., Schlüsse zu machen. Erschwerend tritt hier freilich der Umstand entgegen, daß Elemente von ungleichem Smp. und Sdp. (z. B. Pt und Na) bei derselben Temperatur sich nicht in analogen Umständen befinden und daher verschiedenartige Spektra

[1] Zeitschr. physik. Chem. **48**, 345—352. — [2] Bull. soc. chim. [3] **31**, 576—578. — [3] Zeitschr. f. Naturw. **76**, 81—102; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 608.

zeigen. Eine eingehende Berücksichtigung der Individualität jeden Elementes ist daher hier erforderlich. Die bei Te, Cu und Sb stets auftretenden koinzidierenden Linien gehören möglicherweise einem neuen Elemente an. *R.*

Runge. Über das Gesetzmäßige in den Spektren der Elemente [1]). — Homologe Linien verschiedener Spektren werden in einem starken magnetischen Felde in gleichviel Komponenten mit gleichem Abstand (in der Skala der Schwingungszahlen gemessen) voneinander zerlegt. Die Schwingungsperioden homologer Linien einer Gruppe verwandter Elemente stehen in Zusammenhang mit den Atomgeww., und zwar ist nach Hugh Ramage die Schwingungsperiode als Funktion des Quadrates des Atomgew. aufzufassen. Noch besser läßt sich der Abstand zweier Linien desselben Spektrums mit den Abständen homologer Linien verwandter Spektren vergleichen und als Funktion des Atomgew. betrachten. Runge und Precht haben für diese Beziehung eine empirische Formel aufgestellt, nach der das Atomgew. einer Potenz des Abstandes proportional ist. Proportionalitätsfaktor und Exponent sind für dieselbe Gruppe von Elementen konstant, von Gruppe zu Gruppe jedoch verschieden. Da die Formel nur 2 Konstanten enthält, so kann man aus dem Atomgew. zweier Elemente das Atomgew. eines dritten Elementes derselben Gruppe berechnen. Aus Ga und Tl fand sich so das Atomgew. des Indiums zu 112,0, während 114 beobachtet worden ist. *Si.*

Eilhard Wiedemann. Über Verbindungsspektren [2]). — In Gemeinschaft mit G. C. Schmidt fand Vf., daß eine Anzahl Substanzen eine eigentümliche Art von Spektren liefern. Diese bestehen aus einem helleren kontinuierlichen Band, dem sich einzelne, relativ dunklere Streifen überlagern (gestreifte, nicht kannelierte Banden). Von anorganischen Verbb. zeigen solche Spektren: $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $PbCl_2$, PbJ_2, $ZnCl_2$. — Ebenso liefern Effektbogenlampen charakteristische Verbindungsspektren, die Vf. zusammen mit F. Kapfer untersuchte. Die Effektkohlen wurden dargestellt, indem gewöhnliche Dochtkohlen ausgebohrt und mit einer Mischung von Haloiden oder Oxyden von Ca, Sr, Ba mit Kohlepulver gefüllt wurden. Am leichtesten sind die Spektren der Fluoride zu erhalten; die Schärfe der Banden und ihre Lichtstärke scheint mit der Stabilität der Verbb. zu wachsen. Die Oxyde zeigen dagegen mehr oder weniger helle, gleichmäßige Streifen. Die Auflösbarkeit der Banden scheint durch das Haloid mitbestimmt zu werden, dagegen ist die Art der Zus. der Banden aus einfachen Linien oder Doppellinien bzw. Triplets nicht an ein bestimmtes Halogen gebunden. *Si.*

Ch. de Watteville. Über Flammenspektra [3]). — Von Gouy [4]) wurde bereits die Tatsache entdeckt, daß in dem Spektrum der durch Injektion von Salzlsgg. leuchtend gemachten Bunsenflammen einige neue Linien der betr. Metalle der Salze auftraten, jedoch nur in einem ganz beschränkten Teile der Flamme. Auf Anregung von Schuster unter-

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 119—123. — [2]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 826—831. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 84—85. — [4]) JB. f. 1879, S. 157.

nahm es de Watteville, diese Erscheinung nachzuprüfen, besonders auch für das ultraviolette Spektrum und für die nur sehr lichtschwachen Strahlen, indem er sich dazu der Photographie bediente. Im Flammenspektrum erscheinen im allgemeinen nur die stärksten Linien des Bogenspektrums. Große Analogie besteht besonders zwischen dem Flammenspektrum und dem Spektrum des durch Einschaltung von Selbstinduktion oszillierend gemachten Funkens, das dadurch bedeutend vereinfacht wird und dem die besonders von der nächsten Nachbarschaft der Elektroden ausgesandten Strahlen des gewöhnlichen Funkenspektrums fehlen. Besonders deutlich tritt die Analogie auf bei den Spektren von Eisen, Nickel und Kobalt für Wellenlängen zwischen 4300 und 2700 Angström-E. Die Ähnlichkeit ist so groß, daß das Spektrum des oszillierenden Funkens in der Photographie einfach als die Verlängerung des Flammenspektrums erscheint. Das Flammenspektrum scheint jedoch in dem ultravioletten Teile etwas schneller abgeschwächt zu werden, was indessen möglicherweise in Unvollkommenheiten des Aufnahmeapp. begründet sein kann. Auch hier wird die Vermutung wieder bestätigt, daß der Charakter der Spektra einer und derselben Substanz nur durch die Verschiedenheit in der Temperatur der Lichtquellen bedingt wird. *R.*

Ch. de Watteville. Das Bogenspektrum [1]. — Es ist bekannt, daß man das Funkenspektrum dadurch modifizieren kann, daß man Selbstinduktionen in den Entladungsstromkreis einschaltet. Ebenso kann das Flammenspektrum einen verschiedenen Charakter annehmen, je nachdem man die Salze als geschmolzene Perlen oder in Form zerstäubter Lsgg. hineinbringt. Auch beim Bogenspektrum lassen sich typische Verschiedenheiten in folgender Weise experimentell beobachten. Wird der Lichtbogen eines Wechselstromes durch eine stroboskopische Scheibe beobachtet, die in entsprechend schnelle Rotationen versetzt wird, so kann man das Ansteigen und Abklingen der Lichtintensität bei jedem Phasenwechsel deutlich wahrnehmen. Man sieht dann bei spektraler Zerlegung des Lichtes, daß die im Maximum der Intensität starken Linien im Minimum fast verschwinden, während die von vornherein schwachen Linien kaum beeinflußt werden. Der im Maximum ausgeprägte spezielle Charakter des Bogenspektrums verschwindet, und das Aussehen des Spektrums nähert sich demjenigen des Flammenspektrums an. Es ist fast unmöglich, diese Tatsachen anders als durch die Annahme zu erklären, daß die Verschiedenheiten der Spektra ihren Grund nur in den verschiedenen Temperaturen haben. Die mitunter zur Erklärung angenommenen elektrischen Zwangszustände der Atome usw. würden dadurch überflüssig. *R.*

Ch. de Watteville. Über die Flammenspektra der Alkalimetalle [2]. — Es wurden die Spektra solcher Flammen untersucht, die entstehen, wenn ein Gemisch von Leuchtgas und zerstäubte Alkalisalze enthaltender Luft verbrannt wird. Das Studium der Photographien solcher Spektren zeigt, daß ein Teil der Linien in der ganzen Flamme gleichmäßig intensiv auftritt, während der andere Teil nur in den unteren Flammenregionen zu bemerken ist. Zu den ersteren gehören die Linien

---

[1]) Compt. rend. 138, 485—486. — [2]) Daselbst, S. 346—349.

der Hauptserie, zu den letzteren die der Nebenserien. Dieses Ergebnis läßt den Schluß zu, daß die verschiedenen Flammenregionen nur je eine Liniengruppe aussenden. Man kann dies experimentell bestätigen, wenn man durch eine Linse mit sehr kurzer Brennweite das Bild einer sehr kleinen Flamme entwirft. Das *Spektrum einer Kaliumflamme* zerfällt dann z. B. sehr deutlich in drei übereinander liegende Banden. In der untersten, dem blauen Kegel entsprechenden Bande findet man neben dem Kohlenstoffspektrum alle Linien des Metalles. An der oberen Grenze der mittleren Bande brechen die 5 Gruppen von je 4 benachbarten Strahlen, die den beiden Nebenserien zugehören, scharf ab. Ebenfalls bricht hier das kontinuierliche Spektrum ab, das die Linienspektra des Metalls begleitet. Die dem obersten Teile der Flamme entsprechende dritte Bande enthält nur die starken Linien der Hauptserie auf dunklem Hintergrunde. Man wird so zu der Annahme verschiedener chemischer oder physikalischer Zustände des Metalls in den einzelnen Regionen der Flamme geführt. Von Lenard[1]) sind auch im Lichtbogen verschiedene konzentrische Hüllen beobachtet worden, die jede ebenfalls nur eine Linienserie emittieren. Es scheint hiernach, als wenn der Ursprung der Spektrallinien ein reines Temperaturphänomen sei und als wenn die große Mannigfaltigkeit der Linien im Bogenspektrum nur seiner höheren Temperatur zugeschrieben werden müsse.

R.

Hugh. Ramage. Über die Verteilung der Metalle im elektrischen Funken und über deren Spektra[2]). — Im Anschluß an frühere Beobachtungen[3]) teilt Vf. Beobachtungen über die Färbung des elektrischen Funkens durch Metalle, besonders durch *Lithium* mit. Wenn der die *Anode* bildende Platindraht mit einer *Lithiumcarbonat*lsg. befeuchtet wurde, trat vereinzelt rotes Aufleuchten auf; wurde der Draht erhitzt, so erschien die ganze Flamme rot, und im Spektrum wurde neben den Luftlinien die rote Lithiumlinie sichtbar. War die Anode mit geschmolzenem Lithiumsalz umgeben, so war die Erscheinung brillanter, und auch die orangerote Lithiumlinie wurde sichtbar. Wenn die Stromrichtung gewechselt wurde, trat nur in der Nähe der nunmehrigen Kathode eine rote Färbung auf, auch bei Annäherung der Elektroden. Einige Versuche mit senkrecht angeordneter Funkenstrecke ließen erkennen, daß wahrscheinlich der an einer heißen Anode gebildete Dampf positiv elektrisch geladen ist, der an der Kathode gebildete jedoch nicht, jedenfalls müßte er dann seine Ladung sehr schnell verlieren. Es ist als sicher anzunehmen, daß das *Lithium* an den Elektroden durch eine Einw. der Elektrizität aus seinen Verbb. in Freiheit gesetzt wird. Auch die mit *Natriumsalzen* erhaltenen Resultate veranlassen zu ganz analogen Schlüssen. *Calcium*, *Strontium*, *Baryum* geben der Flamme lebhafte Färbungen, wenn Tropfen ihrer *Chloride* benutzt werden, und die Spektra in der Nähe der *Kathode* sind denen in der Knallgasflamme ähnlich, während der Rest des Lichtbogens ähnliche Strahlen wie die Bunsenflamme aussendet. *Magnesium*-, *Aluminium*-, *Zink*-, *Zinn*- und *Blei*-Elektroden geben glänzende Funken an

[1]) JB. f. 1903, S. 91. — [2]) Chem. News 89, 253—254. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 71, 464; JB. f. 1903, S. 94.

beiden Elektroden, doch enthalten die Spektra an der Anode deutlich die Oxydbanden der Metalle, während dieselben an der Kathode fehlen *R.*

Hans Lehmann. Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektra der Elemente[1]. — Mit Hilfe der phosphoro-photographischen Methode gelang es Lehmann, bisher noch nicht der Untersuchung zugängliche Gebiete des *Infrarot* zu erforschen und Linien experimentell nachzuweisen, die nach den Seriengleichungen von Kayser und Runge vorausberechnet waren. Mit direkter Photographie konnte man nur bis zu $\lambda = 920\,\mu\mu$ vordringen, während Lehmann bis zu Wellenlängen von $1700\,\mu\mu$ gelangte. Er wies hier das Linienpaar des *Rubidiums* nach, welches der ersten Nebenserie angehört und die Ordnung $n = 3$ besitzt, also die Grundlinie der ersten Nebenserie ist. Ein weiteres sehr starkes Linienpaar fand er bei $1400\,\mu\mu$, welches die Grundlinie ($n = 3$) der früher von Lehmann gefundenen zweiten Nebenserie des *Rubidiums* darstellt. Er fand ferner sehr starke Linien für *Kalium* bei etwa $1250\,\mu\mu$ und für *Natrium* bei $1150\,\mu\mu$, welche beide den zweiten Nebenserien angehören. *R.*

J. M. Eder und E. Valenta. Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels. (Bemerkung zu der Abhandlung von G. Berndt: Das ultraviolette Bandenspektrum des Selens[2]). — G. Berndt[3]) erwähnt, daß er die von etwaigen Verunreinigungen des *Selens* herrührenden fremden Linien des von ihm gemessenen Selenspektrums ausgemerzt hat mit Ausnahme der vielleicht vorhandenen *Schwefellinien.* Er bemerkt, daß er die letzteren nicht eliminieren konnte, weil für Schwefel noch keine Wellenlängenmessungen im Ultraviolett vorlägen, so daß eine Vergleichung nicht möglich sei. Eder und Valenta entgegnen hierauf, daß derartige Messungen dennoch von ihnen ausgeführt sind, und daß der Vergleich mit denselben die Abwesenheit von Schwefellinien im Berndtschen Spektrum deutlich erkennen läßt. *R.*

G. Berndt. Bemerkungen zu der Abhandlung J. M. Eder und E. Valenta: Das ultraviolette Funken- und Bandenspektrum des Schwefels[4]). Trotz des Einwandes von Eder und Valenta (s. vorst. Referat) hält Berndt seine Behauptung aufrecht, daß für das Spektrum des *Schwefels* im *Ultraviolett* noch keine Wellenlängenmessungen vorliegen, da die Messungen von Eder und Valenta nur bis $\lambda = 3300$ reichen und übrigens auch von Berndt zum Vergleich herangezogen wurden. Die Messungen Berndts für das *Selen* gehen indessen erheblich weiter (bis $\lambda = 2000$), und somit fehlen Angaben für den *Schwefel* im Gebiete 3300 bis 2000. Beim Destillieren des *Selens* im Vakuum zeigte sich im Rohr ein ganz winziger *Schwefelbeschlag.* Wenn dieser geringe Schwefelgehalt spektralanalytisch nicht nachweisbar ist, so kann dies zwei Gründe haben: entweder ist diese geringe Menge bei Ggw. von Selen überhaupt durch die Spektralanalyse nicht zu erkennen, indem sein Spektrum durch das des Selens unterdrückt wird, oder der Schwefel ist bei dem Anschmelzen des Selens auf die Platindrähte verdampft. *R.*

---

[1]) Physik. Zeitschr. **5**, 823. — [2]) Ann. Phys. [4] **13**, 640. — [3]) Daselbst [4] **12**, 1115 (1903). — [4]) Daselbst [4] **13**, 1078—1079.

J. Stark. Über die Entstehung der elektrischen Gasspektra[1]. — Der Erreger des elektrischen Leuchtens der Gase ist nach den Ausführungen des Vf. der Stoß der negativen Elektronionen in der positiven Lichtsäule des Glimm- und Bogenstromes und in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes. Bei der Ionisierung eines neutralen Atoms (durch Abtrennung eines negativen Elektrons) erfahren auch die im positiven Restatom verbleibenden Elektronen eine Erschütterung, die eine elektromagnetische Ausstrahlung hervorruft. Diese Ausstrahlung bewirke das Linienspektrum des zugehörigen chemischen Elementes. Dagegen entstehe das Bandenspektrum bei der Vereinigung des positiven Restatoms und des negativen Elektrons zu einem neutralen Atom. Vf. prüft am Linien- und Bandenspektrum des Quecksilbers seine Theorie und findet sie bestätigt. Auch andere Folgerungen seiner Anschauungen (z. B. daß die Ionisierung eine Vorbedingung des Leuchtens der Gase ist, oder daß die Fähigkeit, Linien- oder Bandenspektren zu liefern, in Zusammenhang steht mit der Tendenz der Elemente, in den Ionenzustand überzugehen) stehen mit den experimentellen Ergebnissen im Einklang. *Fu.*

E. Waetzmann. Über die Intensitätsverhältnisse der Spektra von Gasgemischen[2]. — Es wurden die Intensitätsverhältnisse eines Gemisches von *Stickstoff* und *Wasserstoff* quantitativ bestimmt, und zwar bei verschiedener Zus. des Gemisches, verschiedenem Druck und verschiedener Stromstärke, nicht variiert wurde hingegen die Temperatur, da bereits von Berndt[3] festgestellt worden ist, daß zwischen 300 bis 500° die Temperatur ohne Einfluß auf die vorliegenden Verhältnisse ist. Als Druckintervall wurden die Drucke von 9,0 bis 0,05 mm gewählt, jedoch gelang es meist erst bei Drucken unter 7,5 mm, Beobachtungen zu machen. Es ergab sich, daß solche Gemische, in denen ein Gas weit überwiegt, sich ebenso verhalten, wie das letztere allein. Die Intensität der Spektrallinien ist bei konstantem Druck proportional der Stromstärke. Bei konstanter Stromstärke wächst die Intensität mit abnehmendem Druck, und zwar langsamer als beim reinen Gase; bei einem gewissen niederen Druck bleibt sie nahezu konstant. In den Gemischen, in welchen auch das zweite Gas schon in etwas größerer Menge enthalten ist, tritt das Konstantwerden schon bei etwas höheren Drucken ein. Auch wenn nur eine kleine Menge fremden Gases zugegen ist, wird die Intensität des Spektrums bedeutend geschwächt, beim Wasserstoff die des zweiten Spektrums mehr als die des ersten. In jedem Linienspektrum wird die Intensität der Linien größerer Wellenlänge im allgemeinen mehr geschwächt als die der Linien kleinerer Wellenlänge. Die Intensitätsabnahme jeder Spektrallinie gegen das reine Gas ändert sich bedeutend mit dem Druck. Zuweilen strahlt bei hohem Druck das eine Gas des Gemisches die größere Intensität aus, bei niedrigem Druck dagegen das andere. Die Intensitäten der Spektra zweier gemischter Gase verhalten sich auch bei konstantem Druck nicht wie die Mengen der Gase des Gemisches. *R.*

---

[1] Ann. Phys. [4] 14, 506—538. — [2] Daselbst, S. 772—790. — [3] Daselbst 12, 1101.

J. Schniederjost. Das Spektrum der Stickstoffflamme[1]). — Wird hoch gespannter Wechselstrom durch eine Funkenstrecke zur Entladung gebracht, so bildet sich eine Lichterscheinung aus, die man als „*Stickstoffflamme*“ bezeichnen kann, da Muthmann und Hofer[2]) gezeigt haben, daß sich hierbei ein Teil des *Stickstoffs* und *Sauerstoffs* der Luft zu *Stickoxyd* und weiter zu *Stickstoffdioxyd* verbinden. Schniederjost photographierte das Spektrum dieser Flamme mit Hilfe eines Quarzspektrographen, besonders um festzustellen, ob auch die dritte Gruppe aus dem positiven *Bandenspektrum der Luft* erscheinen würde, die in der Geißlerröhre nicht entsteht bei Ggw. von reinem Stickstoff, sondern nur dann, wenn dem Stickstoff geringe Spuren Sauerstoff beigemengt sind. Er fand, daß die Wasserdampfbanden bei 3003 und 2810 A. E. ziemlich kräftig erschienen, dann die zweite Gruppe der positiven Luftbanden von 3941 bis 2813 A. E. und endlich die gesuchte dritte Gruppe des Luftspektrums zwischen den Wellenlängen 3009 bis 2150 A. E. Damit ist also festgestellt, daß diese letzte Gruppe nicht bloß in der Geißlerröhre, sondern auch bei Atmosphärendruck erhalten werden kann. Ihr Aussehen ist in beiden Fällen das gleiche. Unterschiede im Abklingen der Intensität waren nicht zu bemerken. *R.*

J. Schniederjost. Beiträge zur Kenntnis der Spektra von Wasserstoff, Helium, Luft, Stickstoff und Sauerstoff im Ultraviolett[3]). — Der Zweck der Untersuchung war, die Spektra der genannten Gase neu zu untersuchen und sie besonders in dem *ultravioletten* Gebiete so weit messend zu verfolgen, als es die neueren *Quarzspektrographen* nach Schumann gestatten, und dann etwaige neue Regelmäßigkeiten im Bau derselben festzustellen. Durch besondere Konstruktion des App. wurde es erreicht, die Gase möglichst rein in die Geißlerröhre einzufüllen. *Wasserstoff* und *Sauerstoff* wurden durch Elektrolyse von *Phosphorsäurelösung* hergestellt. Die Geißlerröhre hatte *Aluminiumcylinder* als Elektroden, die sich als besonders lichtstark erwiesen. Als Vergleichsspektrum diente das *Funkenspektrum* des *Platins* nach den Messungen von Exner und Haschek[4]). Auch konnten die Linien der unvermeidlichen Verunreinigungen (Kohlenstoff und Quecksilber) zur Identifizierung der untersuchten Linien dienen. Zur Interpolation der Wellenlängen wurde die Formel von Hartmann[5]) benutzt. Beim *Wasserstoff* fand sich ein das ganze Ultraviolett überspannender kontinuierlicher Streifen als Fortsetzung des Linienspektrums. Ob dieser durch stark auflösende Mittel, wie große Gitter, in Linien zerlegt werden kann, bleibt zweifelhaft. Die Wasserstoffserie tritt ohne das „zweite Spektrum“ auch dann nicht auf, wenn dem Wasserstoff reichlich Sauerstoff beigemengt ist. Beim *Helium* fand sich auch im Ultraviolett keine Linie, die nicht von den Serien aufgenommen würde. Die erste Hauptserie konnte um zwei Linien vervollständigt werden. Die dritte Gruppe im Bandenspektrum der *Luft*, zu deren Entstehung Sauerstoff nötig ist, zeigt das von Thiele für Bandenspektra angenommene Verhalten, nämlich ein dem Kopfe ähnliches Ende. Die Kanten gehorchen den Gesetzen Deslandres, ebenso

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 390. — [2]) Ber. 36, 438. — [3]) Zeitschr. wiss. Photogr. 2, 265—285. — [4]) Exner und Haschek, Wellenlängentabellen, Wien 1902. — [5]) Publ. Potsd. Obs. 12, Anhang, S. 1—12 (1898).

der Anfang jeder einzelnen Bande, während für den weiteren Verlauf der Banden keine Serien gefunden werden konnten. Beim reinen *Stickstoff* wurden im sichtbaren Spektrum neue Banden gefunden, die dem braunen Lichtnebel angehören, der im weiten Teile der Geißlerröhre zu sehen ist, wenn starke Entladungen bei Drucken von etwa 10 mm hindurchschlagen. Die charakteristische Farbe der Entladung ist für das Linienspektrum des Stickstoffs hellblau. Letzteres Spektrum wurde durch Messungen für das Ultraviolett vervollständigt. Beim *Sauerstoff* wurde gezeigt, daß die charakteristische Farbe der Entladung für das Compoundspektrum blaßrosa, für das elementare Spektrum dunkelblau ist, so daß man kurz von einem blauen und einem roten Sauerstoffspektrum reden kann. Beide wurden für die brechbare Hälfte des Ultravioletts zum ersten Male gemessen. Das blaue Spektrum war verhältnismäßig sehr linienreich. *R.*

R. Nasini und F. Anderlini. Spektroskopische Beobachtungen bei sehr hohen Temperaturen [1]). — Es werden zunächst die bisher vorliegenden Arbeiten besprochen, die sich mit der Frage befassen, in welcher Weise die *Emissionsspektra der Gase* durch steigende Temperatur der Flamme beeinflußt werden. Von eigenen Versuchen teilen Nasini und Anderlini zunächst solche über die Emission des *Joddampfes* mit, der durch Verdampfen fester Jodkristalle in einem elektrisch geheizten Kohlenrohr von 50 cm Länge und 5 cm Durchmesser erhalten und in einem vorgelegten Glasgefäße zur Beobachtung aufgefangen wurde. Die Temperatur des Dampfes betrug sicher über 1000°. Außer einem deutlich erkennbaren *Bandenspektrum*, das dem Absorptionsspektrum des Joddampfes analog war, schien auch ein leuchtendes Spektrum aufzutreten, doch ließ dasselbe sich infolge der Versuchsschwierigkeiten nicht näher identifizieren. Das Spektrum des glühenden *Stickstoffs* erhielten Nasini und Anderlini, indem sie aus dem bis auf 2000° erhitzten Kohlenrohr den *Sauerstoff* durch Absorption mittels eingeblasenen *Magnesiumpulvers* entfernten. Bei Temperaturen über 3000° ließ das Spektrum deutlich Banden und Linien erkennen, von denen einige, besonders im roten bis grünen Teile des Spektrums gemessen werden konnten. Die unvermeidlichen chemischen Wirkungen zwischen *Stickstoff* und *Magnesium* scheinen ohne Einfluß auf die Bedingungen für das Sichtbarwerden des Linienspektrums. Nur die hohe, durch die elektrische Heizung erzeugte Temperatur scheint eine wesentliche Vorbedingung hierfür zu sein. *R.*

R. Nasini und F. Anderlini. Spektroskopische Untersuchung vulkanischer Produkte nach der Methode von Bunsen [2]). — Der Zweck der Untersuchung war, den 1881 von Palmieri erbrachten Nachweis von *Helium* in den vulkanischen Ausscheidungen nachzuprüfen. Die kristallinischen Ausscheidungen wurden den *Fumarolen* in der Nähe des 1895 entstandenen großen Spaltes entnommen, die reichliche Wasserdämpfe mit Beimengung von *Fluorwasserstoff* und *Chlorwasserstoff* ausstießen. Die Kristalle zeigten alle möglichen Farben von Gelb bis Braun und dunklem Purpur und wurden nach denselben in einzelne Gruppen geteilt. Die

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 59—66. — [2]) Daselbst [5] 13, I, 368—371.

Substanzen wurden an Platindrähten in die Bunsenflamme gebracht, mit und ohne vorheriges Anfeuchten durch HCl und H_2SO_4. Die Spektra zeigten deutlich die Linien von K, Na, Li, Ca, Ba, Sr, teilweise auch von Cu. Trotz sehr sorgfältiger Beobachtung des gelben Teiles im Spektrum konnte die Linie D_3 des *Heliums* aber niemals beobachtet werden. Auch wenn Substanzen genommen wurden, die nachgewiesenermaßen *Helium* enthielten, wie *Monazit*, *Uranitit*, und ein weiteres uranhaltiges Mineral, wurde die Heliumlinie niemals sichtbar. Weitere Versuche mit der *Knallgasflamme* bestätigten dann die Beobachtung von Liveing [1]), daß, trotzdem der *Wasserstoff* vorher noch besonders angewärmt wurde, niemals ein *Wasserstoffspektrum* erschien. Ebensowenig ergab *Monazit* im *Knallgasgebläse* ein *Heliumspektrum*, oder eingeführte *Ammoniumsalze* ein Spektrum des bei der hohen Temperatur abgespaltenen *Stickstoffs*. Um das Verhalten des *Wasserstoffs* im statu nascendi zu konstatieren, wurden die *Hydrüre* des Na, Ca, Mg, Pd, Cu hergestellt und in die *Knallgasflamme* gebracht. Auch hier traten die Wasserstofflinien nicht auf, auch nicht bei Benutzung der Funkenstrecke. Nur die *Geißlersche Röhre* lieferte klare Linienspektra der Gase. Das in dieser Weise erhaltene *Ammoniakspektrum* war durchaus verschieden von dem nur aus verwaschenen Banden bestehenden Spektrum einer mit Ammoniakdämpfen gesättigten Wasserstoffflamme, wie die direkte Vergleichung vermittelst des Prismas ergab. *R.*

A. de Gramont. Über die charakteristischen Schwefellinien in der photographischen Spektroskopie der Mineralien [2]). — Wie de Gramont früher gezeigt hat, erhält man beim Überspringen des elektrischen Funkens auf ein Stück eines Minerals oder Salzes die Spektra der darin enthaltenen Elemente getrennt, es findet also eine Dissoziation der chemischen Verbb. statt. Während er früher nur einen Teil des sichtbaren Spektrums beobachtet hatte, zog er nunmehr auch das *ultraviolette Gebiet* durch Verwendung von *Quarzlinsen* in Betracht. Er verbesserte die Beobachtungsmethode noch insofern, als es ihm gelang, durch Einschaltung von Kapazitäten und Selbstinduktionen das *Lichtspektrum* zum Verschwinden zu bringen. Er untersuchte zunächst Verbindungen des *Schwefels*, und zwar *Schwefelblei* und *Schwefelsilber*, die das Schwefelspektrum neben demjenigen der Metalle lieferten. Das beobachtete *Schwefelspektrum* war identisch mit dem von Schwefeldampf in Geißlerschen Röhren ausgestrahlten. Er glaubt, daß die spektroskopische Methode zur chemischen Analyse von Mineralien verwendbar sein wird. *R.*

A. de Gramont. Der Einfluß der Selbstinduktion auf die Anordnung der Linien im Siliciumspektrum und das Vorkommen derselben in den Sternspektren [3]). — Unter den *Spektrallinien* des *Siliciums* sind 4 Gruppen zu unterscheiden, die auftreten je nach der Größe der im Funkenkreise eingeschalteten Selbstinduktion (0,00008 bis 0,03 Henri) und die verschieden hohen Temperaturen des Funkens entsprechen. Ob die letzte, der höchsten Temperatur entsprechende Gruppe dem Silicium

---

[1]) Phil. Mag. [5] 34, 371. — [2]) Chem. News 90, 140. — [3]) Daselbst, S. 156.

oder nicht vielmehr der Luft zugehört, muß freilich dahingestellt bleiben. Für das Auftreten der Siliciumlinien in den Sternspektren ergaben sich folgende Regeln. Nur die Sterne von *Secchis* erster Ordnung, die *Wasserstoff* und *Helium* enthalten, zeigen die der größten Selbstinduktion entsprechenden Siliciumlinien. Die eigentlichen *Heliumsterne*, wie die des *Orion* oder *ε Canis majoris*, zeigen die Linien *Si* δ, *Si* η sehr stark. Die mehr *Wasserstoff* enthaltenden Sterne, wie *Sirius*, und die sich dem Sonnentypus annähernden, wie *Procyon*, zeigen besonders die Linien *Si* ε und *Si* ζ_2. Letztere verschwindet bei wachsender Selbstinduktion, also fallender Temperatur. Der Stern *α Cygni* steht zwischen beiden Klassen und zeigt die beiden eigentümlichen Linien. Die Sterne zweiter Klasse (Sonnentypus) zeigen die dem Bogenspektrum und dem Funkenspektrum gemeinsamen Linien, einschließlich *Si* ζ. Unerklärt bleibt das Fehlen der Doublets *Si* α im Rot und *Si* γ im Grün bei einigen dieser Sterne. Die Sterne mit Bandenspektren der dritten und vierten Klasse, mit nicht sehr hohen Temperaturen, zeigen die Siliciumlinien gar nicht. *R.*

N. Lockyer. Eine Beziehung zwischen den Spektren der Sonnenflecke und der Sterne[1]). — Ein Vergleich der relativen Intensitäten des *roten* und des *ultravioletten* Teiles der Spektra mehrerer Sterne, vor allem der *Capella* und des *Arcturus*, ließ erkennen, daß beim ersteren der violette, beim letzteren der rote Teil mehr hervortritt, und dies macht den Schluß wahrscheinlich, daß die Temperatur des *Arcturus* erheblich tiefer liegt als diejenige der *Capella*. Auch wurde dies durch den Umstand bestätigt, daß eine Reihe von Linien im *Capellaspektrum* wesentlich stärker ausgebildet ist als in dem des *Arcturus*. Die meisten dieser Linien gehörten den Metallen *Vanadium* und *Titanium* an. Ein Vergleich der Spektren der *Sonnenflecke* und der *Corona* lehrten, daß die ersteren dem *Arcturusspektrum*, die letzteren dem *Capellaspektrum* glichen. Es scheint also die verschiedentlich aufgestellte Hypothese zutreffend zu sein, daß die Sonnenflecke ihren Ursprung dem Zusammenfließen kälterer Massen verdanken. Die mit verschiedener Intensität in beiden Spektren vorhandenen Linien gehören auch hier dem *Vanadium* und *Titanium* an. *R.*

E. Goldstein. Über diskontinuierliche Leuchtspektra fester organischer Körper[2]). — Zur Erklärung der *Nachfarben* bei NaCl, KBr usw. war angenommen worden, daß die nach der *Kathodenbestrahlung* farbig gewordenen Körper entweder als *Subchloride* usw. oder als feste Lsgg. von Alkalimetallen in unverändert gebliebenem Salz aufzufassen seien, während das Halogen gasförmig ausgetrieben sein mußte. Beim NH_4Cl und NH_4Br treten jedoch entgegen dieser Theorie Nachfarben auf, ebenso sogar bei den organischen Ammoniumsalzen, die den Farben des gebundenen Haloids im allgemeinen entsprechen. Die Substanzen der *aliphatischen Reihe*, die nur aus C, H und O bestehen, blieben selbst bei den tiefsten Temperaturen farblos, während Nachfarben auftraten, sowie Halogene, S oder P, in der Verb. enthalten waren. Der *Schwefel* selbst wird bei -190^0 zwar weiß, doch nimmt er im Kathodenlicht sofort eine bleibende chamoisgelbe Nachfarbe an. Es scheint hiernach erwiesen, daß die Nachfarben den elektronegativen Bestandteilen der

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 53—54. — [2]) Ber. Phys. Ges. 2, 156—170.

Moll. eigen sind und auf einer durch irgend welche Umlagerung bedingten Vermehrung des Absorptionsvermögens beruhen. Bei organischen, aus C, H und O bestehenden Stoffen reicht im allgemeinen auch die durch die Kathodenstrahlen erzeugte Vervielfachung des Absorptionsvermögens noch nicht aus, um Nachfarben zu veranlassen. Nur bei den ringförmig geschlossenen Moll. der aromatischen Verbb. ist dies der Fall, von denen ein großer Teil schon für gewöhnlich gefärbt ist, ein anderer Teil fast farblos ist, aber durch Kathodenstrahlen lebhafte Nachfarben annimmt. Bei der Bestrahlung dieser letzteren Stoffe tritt gleichzeitig ein lebhaftes Aufleuchten ein, das ein markiertes diskontinuierliches Spektrum emittiert. Besonders disponiert scheinen hierzu die Körper mit zwei oder mehr Ringen, wobei jedoch die miteinander verketteten Ringe nicht Benzolringe zu sein brauchen, sondern auch andere Elemente enthalten dürfen. Weiterhin zeigte sich, daß die Natur des Emissionsspektrums stark abhängig ist von der Natur der Substanz, indem schon einfache Substitutionen wesentliche Änderungen hervorzurufen vermögen. Bei Isomeren stimmt dagegen die allgemeine Anordnung der Maxima und Minima im wesentlichen überein, nur die Lage derselben ist gegeneinander verschoben. Die oft im Tageslicht bereits auftretende Fluorescenz ist mit der Kathodoluminescenz durchaus nicht verwandt. Sie ist nicht nur schwächer, sondern auch im Charakter der Strahlung völlig verschieden. *R.*

E. Goldstein. Über die Emissionsspektra aromatischer Verbindungen[1]. — Die in der vorstehend referierten Abhandlung mitgeteilte Beobachtung, daß *aromatische* feste oder durch flüssige Luft bis zum Erstarren abgekühlte Körper unter der Einw. der Kathodenstrahlen diskontinuierliche Emissionsspektra geben, ist ziemlich regelmäßig, jedoch nicht ausschließlich auf die mehrere Ringe enthaltenden Substanzen beschränkt. So gibt die *Benzoësäure* nur ein kontinuierliches, das *Benzoësäureanhydrid* dagegen ein diskontinuierliches Spektrum. Manche Stoffe geben ein kontinuierliches und ein diskontinuierliches Spektrum, wobei dieselben nacheinander wahrgenommen werden. Diese Erscheinung wird durch den Umstand bedingt, daß zahlreiche Substanzen nicht nur während der Kathodenbestrahlung leuchten, sondern auch ein Nachleuchten zeigen, das im Gegensatz zur ersteren Strahlung ein diskontinuierliches Spektrum gibt. Mitunter liegen die Verhältnisse auch umgekehrt, fast immer ist aber die Farbe beider Emissionen verschieden. Die Erscheinung, daß eine Substanz zwei verschiedene Leuchtfarben zeigen kann, ist bei organischen und anorganischen Körpern gleich oft zu beobachten. Dabei brauchen die beiden Farben einander nicht zeitlich abzulösen, sondern können auch gleichzeitig als gesonderte Phänomene auftreten. Farblose Substanzen leuchten in den ersten Augenblicken der Bestrahlung meist blau, nach einiger Zeit tritt dann eine andere Farbe hervor, indem die erste Emission mit der Zeit schwächer, die andere stärker wird. Beide Emissionen können aber auch gleichzeitig auftreten und zusammen oder nacheinander verlöschen. Die zweifarbige Lichtemission beruht in zahlreichen Fällen darauf, daß die untersuchte Substanz nicht ganz homogen ist. So geben z. B. alle Salze weißer Oxyde mit farb-

[1] Ber. Phys. Ges. 2, 185—190.

losen Säuren in ganz reinem Zustande blaue Kathodoluminescenz, minimale Mengen farbiger Oxyde aber genügen, um außerdem ein andersfarbiges Leuchten von meist längerer Dauer zu erzeugen. Es liegt somit nahe, auch bei den organischen Körpern das zweifarbige Leuchten auf kleinere oder größere Verunreinigungen zurückzuführen. Es ist aber selbst bei absolut reinen Substanzen auch denkbar, daß durch die Kathodenstrahlung neue Modifikationen gebildet werden, denen dann eine andersfarbige Emission entspricht. Zum Schlusse gibt Vf. ein vollständiges Verzeichnis der von ihm untersuchten aromatischen Verbb. *R.*

H. Bunte. Über Leuchtsalze und Beleuchtungskörper [1]). — Vf. hat Messungen angestellt über die Verteilung von Temperatur und Leuchtkraft an der freien Bunsenflamme und in der Zone des Auerglühkörpers, sowie spektrophotometrische Untersuchungen von Thor-Cermischungen verschiedener Zus. bei verschiedenen Temperaturen. Vf. gibt seine frühere Ansicht der chemischen Beteiligung der Masse an den Verbrennungsvorgängen auf und schließt sich der Nernst-Boseschen Ansicht der selektiven Strahlung der Glühkörpermasse an. *L.*

Rubens und Hagen. Optische und elektrische Eigenschaften der Metalle [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Ba.*

J. Schmidlin. Einwirkung niederer Temperaturen auf Farbstoffe [4]). — Es ist bekannt, daß bei gewöhnlicher Temperatur farblose anorganische Stoffe, wie z. B. *Zinkoxyd*, beim Erhitzen eine Färbung annehmen und daß umgekehrt bei gewöhnlicher Temperatur gefärbte Stoffe bei tieferen Temperaturen ihre Farbe verlieren. Die organischen Farbstoffe blieben dagegen in allen Fällen bei der Temperatur der flüssigen Luft unveränderlich, sobald sie im festen Zustande oder auf Textilfasern niedergeschlagen waren. In alkoh. Lsg. dagegen wurde die Färbung bei einer Anzahl derselben mehr oder weniger abgeschwächt, andere wieder, wie *Methylenblau* und *Malachitgrün*, blieben unverändert. Das *Rosanilinchlorhydrat* und die Salze des *Hexamethylrosanilins* verloren stark an Tiefe der Färbung, nahmen dagegen schöne Fluorescenzen an. Auch *Eosin* wird abgeschwächt, die Fluorescenz nimmt dafür zu. Das verschiedenartige Verhalten der Transparenzfärbung und der Fluorescenz steht durchaus im Einklange mit der Stokesschen Regel und der bisher allgemein gültigen Erklärung für das Zustandekommen der beiden Färbungen. *R.*

O. C. Lester. Die Absorptionsbanden des Sauerstoffs im Sonnenspektrum [5]). — Weil die bisher vorliegenden Ausmessungen des *Sauerstoffspektrums* noch unvollständig und nicht immer genau genug sind, hat Lester eine Neuaufnahme des Spektrums gemacht, die mit den besten der älteren Angaben gut übereinstimmt. Wesentliche Verbesserung erfuhren die bisherigen Zahlen in den Gruppen A, B und a. Die Bande a' wurde ebenfalls gemessen, und zum ersten Male wurden ihre Beziehungen zu den anderen Gruppen untersucht. Eine neue Bande a'' wurde bei $\lambda = 5377{,}2$ entdeckt und gemessen. Es wurde ferner nach-

[1]) J. f. Gasbel. 47, 1011—1013; Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, S. 726—730. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 1, 185—214. — [3]) JB. f. 1903, S. 95. — [4]) Compt. rend. 139, 731—732. — [5]) Sill. Amer. J. [4] 18, 147—156.

gewiesen, daß das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs aus zwei getrennten Bandenserien besteht und nicht aus einer einzigen. Die Banden treten dabei ebenso paarweise auf wie die Linien der Banden. Das erste Gesetz von Deslandres erwies sich als gänzlich unzureichend, die Reihenfolge der Linien in den einzelnen Banden darzustellen. Die Form $1/\lambda = a + b n^2$ wurde ersetzt durch eine Beziehung: $1/\lambda = a + k n + c n^2$, die sich den gemessenen Werten bis zur Grenze der Beobachtungsfehler herab gut anschließt. Das zweite und dritte Gesetz von Deslandres können nur als Annäherungsformeln gelten, eine Korrektion derselben war indessen nicht möglich. *R.*

R. Magini. Einfluß der Konstitution und der molekularen Bindungen auf die ultravioletten Absorptionsspektra [1]). — Es fehlte bisher an vergleichenden Messungen für die Absorption von Fll., welche durch nächste chemische Verwandtschaft verbunden sind. Es ist viel aussichtsreicher, die Absorptionsverhältnisse hier zu vergleichen, als bei chemisch ganz verschiedenen Stoffen, wie dies bisher meist geschah. Magini studierte daher die Absorption des ultravioletten Teiles, als des hier empfindlichsten, des Spektrums für folgende Fälle von Isomeren. 1. Optische Isomerie (r- und l-Asparagin, r- und l-Weinsäure), 2. stereochemische Isomerie (Maleïnsäure und Fumarsäure), 3. Stellungsisomerie (Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, o-, m- und p-Oxybenzoësäure, Phtalsäure, Isophtalsäure und Terephtalsäure), 4. Tautomerie (Acetessigester in der Enolform und Ketonform, die in zwei Präparaten verschieden stark hervortraten). Für die *Optisch-Isomeren* war kein Unterschied zu konstatieren. Die *Stereochemisch-Isomeren* zeigten sehr verschiedenartige Absorption, jedoch von nahe der gleichen Größenordnung. Die Konstitution des Mol. hat demnach einen deutlich erkennbaren Einfluß. Die *stellungsisomeren Derivate des Benzols* zeigten ebenfalls erhebliche Differenzen. Für die m- und o-Derivate lagen trotz der sonstigen Verschiedenheiten die Maxima und Minima nahezu an den gleichen Stellen, die p-Derivate dagegen verhielten sich durchaus anders. Die Absorption war hier in allen Fällen außerordentlich stark, fast von der Größe der Absorption in Metallen. Die Banden verschieben sich nach dem sichtbaren Spektrum hin, wenn OH durch COH oder NH_2 ersetzt wird. Die Einführung eines zweiten Carboxyls in das Mol. hebt sonderbarerweise die Wirkung des ersten fast vollständig wieder auf. Der Einfluß der *Doppelbindungen* auf die optischen Eigenschaften, besonders das Brechungsvermögen, ist seit langem bekannt. Für das ultrarote Spektrum scheint er zu verschwinden, wenigstens konnte hier kein Unterschied in dem Absorptionsvermögen z. B. des *Äthylalkohols* und *Allylalkohols* festgestellt werden. Im ultravioletten Spektrum dagegen tritt eine sehr erhebliche Vermehrung der Absorption durch die Doppelbindung ein. Gemäß der Helmholtzschen Resonanztheorie könnte man daraus schließen, daß die Doppelbindung im Mol. Schwingungen von der Größenordnung der ultravioletten Lichtstrahlen hervorruft, indem sie das Mol. in eine Art Zwangszustand der Bindungen versetzt. Gegenüber den Einflüssen der Konstitution der Moll.

[1]) J. chim. phys. (Guye) 2, 403—437; Physik. Zeitschr. 5, 69—71, 145—147, 147—149; vgl. auch JB. f. 1903, S. 98.

scheinen im ganzen genommen die Einflüsse der Natur der substituierten Gruppen auf die optischen Eigenschaften weniger ins Gewicht zu fallen. *R.*

Max Iklé. Über daß ultrarote Absorptionsspektrum einiger organischer Flüssigkeiten [1]). (Auszug aus der Berliner Inauguraldissertation.) — Von Friedel [2]) ist die Wärmedurchlässigkeit einer größeren Anzahl von organischen Fll. untersucht worden. Er fand dabei, daß die Diathermanität einer Substanz jedesmal in ganz bestimmtem Sinne geändert wird, wenn einzelne Atome oder Atomgruppen substituiert werden. Besonders fand er sie stets beträchtlich erhöht, wenn Wasserstoff, Sauerstoff, Hydroxyl oder Stickstoff durch ein Halogen- oder Schwefelatom ersetzt wurden. Er beschränkte sich indessen darauf, die Intensität der gesamten durchgelassenen Wärmestrahlung zu messen. Da aber Aufschlüsse über die intramolekularen Verhältnisse nur bei spektraler Zerlegung der gesamten Strahlung zu erwarten sind, führte Iklé seine Messungen unter Berücksichtigung dieses Umstandes aus. Als Wärmequelle diente Zirkonlicht, die Zerlegung erfolgte durch ein Fluoritprisma. Zur Untersuchung gelangten folgende Stoffe: CH_2, Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, CH_3J, CH_2J_2, C_2H_5OH, C_2H_5Br, die bereits Friedel gemessen hatte, und außerdem C_2H_5J. Die Resultate werden in umfangreichen Tabellen mitgeteilt. Die wesentlichen Ergebnisse sind folgende: Die Ersetzung von H oder OH in einer organischen Fl. durch ein Halogen erhöht die Diathermanität. Diese Erhöhung verteilt sich über das ganze ultrarote Spektrum und ist in der Regel am stärksten für die Wellenlängen geringster Diathermanität. Eine Verschiebung der Minima ließ sich nicht nachweisen. Für die ultraroten Absorptionsspektra isomerer Fll. ließen sich Gesetzmäßigkeiten nicht feststellen. Die von Friedel vermutete Beziehung zwischen Änderung der Durchlässigkeit und des Atomvol. konnte im allgemeinen nicht bestätigt werden. Alle beobachteten Körper zeigten ein Diathermanitätsminimum bei 3435 $\mu\mu$, zuweilen auch bis zu 3240 $\mu\mu$ hin verschoben. Nach Julius [3]) ist dieses dem Radikal C_nH_{2n+1} zuzuschreiben. Im Gegensatz zu Julius konnte Iklé dieses Minimum auch beim CS_2 sicher, beim CCl_4 andeutungsweise beobachten. Hiernach scheint es nicht unmöglich, daß dieses Minimum dem Kohlenstoff, auch ohne daß er an Wasserstoff gebunden sein muß, zuzuschreiben ist. Ein weiteres Minimum fand Iklé in den meisten Fällen bei 5 bis 5,2 μ, über dessen Natur und Ursprung aber nichts Genaues festgestellt werden konnte. Es werden ferner einige Minima beschrieben, die einzelnen Fll. eigentümlich sind. Keine der von Iklé untersuchten Fll. folgte übrigens dem Maxwellschen Gesetze über die Beziehung zwischen dem Brechungsexponenten und der Dielektrizitätskonstante. *R.*

Clive Cuthbertson. Die Brechungsindices der Elemente [4]). — Vf. hat die Brechungsindices einiger Elemente im gasförmigen Zustande neu bestimmt (Refraktion, für das zweiatomige Mol. berechnet, bei Hg 1,001857, bei P 1,001197, bei S 1,001101) und findet eine von ihm

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 271—277. — [2]) Ann. Phys. [2] 55, 453. — [3]) Verh. zur Förderg. des Gewerbefl. 1893, S. 231, 277. — [4]) Chem. News 90, 272.

früher aufgedeckte Regelmäßigkeit in der arithmetischen Beziehung der Indices verschiedener Elemente bestätigt. *A.*

H. Bordier. Änderung des Brechungsindex eines Elektrolyten während der Elektrolyse[1]). — Die in Elektrolyten während Stromdurchganges auftretende Veränderung des Brechungsindex wurde mit dem Feryschen Refraktometer verfolgt und hauptsächlich in Chloriden, insbesondere an $CuCl_2$-Lsgg. näher untersucht. Der Temperaturkoëffizient des Brechungsindex wurde getrennt bestimmt und, da durch die Elektrolyse stets eine Erwärmung eintritt, der bezügliche Einfluß bei der beobachteten Variation berücksichtigt. Bei gleicher Dauer der Elektrolyse ist die in Hinsicht auf die Temperaturerhöhung korr. Änderung des Brechungsindex sowohl abhängig von der Konz. des Elektrolyten, als von der Stromstärke. Der Index nimmt bei der Elektrolyse ab, und zwar ist diese Abnahme bei gleicher Stromstärke und verschiedenen Konzz. um so größer, je verdünnter die Lsg. ist, und bei gleicher Konz. und verschiedener Stromstärke um so größer, je größer der Strom ist. Im letzteren Falle herrscht zwischen Verkleinerung des Brechungsindex und Stromstärke ungefähre Proportionalität, so daß die Methode der Bestimmung des Brechungsindex zur Strommessung Verwendung finden könnte. Auch kann unter Umständen dieses Verfahren zur Kennzeichnung der Beendigung einer Elektrolyse dienen; ist z. B. alles Metall aus einer Metallsg. elektrolytisch gefällt, so nimmt der Brechungsindex nicht weiter ab. *E. A.*

C. Chéneveau. Über den Brechungsindex von Lösungen[2]). — Trägt man den Brechungsindex von Lsgg. als Funktion der Zus. der Lsg. auf, so erhält man keine gerade Linie, mag man nun als Konz. Gew.- oder Vol.-Prozz. wählen. Anders verhält es sich, wenn man nach dem Gladstoneschen Gesetze $n_{\text{Lsg.}} - 1$ in zwei Summanden zerlegt, von denen der eine $n_{\text{Salz}} - 1$, der andere $n_{\text{Wasser}} - 1$ ist, indem man den Brechungsindex des W. in der Lsg. (n_{Wasser}) nach der Gladstoneschen oder Lorentzschen Formel aus dem Vol. berechnet, welches es in der Lsg. einnimmt. Für diesen Brechungsindex gibt die Gladstonesche Formel $\frac{n-1}{d} = konst.$ die Beziehung:

$$n_{\text{Wasser}} = 1 + \frac{(n_1 - 1)(100 - p)D}{100},$$

wenn D die D. der Lsg., p die Gewichtsmenge gelöster Substanz in 100 g Lsg. und n_1 der Brechungsindex von reinem W. ist. Bildet man dann die Differenz $\Delta = n_{\text{Lsg.}} - n_{\text{Wasser}} = n_{\text{Salz}} - 1$, so findet man letztere in weiten Grenzen proportional der Konz. C (C = Gewichtsmenge der gelösten Substanz im Liter). So ist für H_2SO_4 $\frac{\Delta_{H_2SO_4}}{C} = 0{,}000230$ bis 0,000238 bei einer Variation des Proz.-Gehaltes von 95 bis 3 Proz. Ähnliche Konstanz findet sich bei 34 anderen untersuchten Körpern; die Δ-Werte gibt die folgende Tabelle wieder:

[1]) Compt. rend. **139**, 191—193. — [2]) Daselbst **138**, 1483—1486.

	$\Delta . 10^7$		$\Delta . 10^7$		$\Delta . 10^7$
HCl	3942	$LiNO_3$	2609	$MgSO_4$	1941
$LiCl$	3497	$Mg(NO_3)_2$	2447	$(NH_4)_2SO_4$	3014
$MgCl_2$	3050	$(NH_4)NO_3$	3209	Na_2SO_4	1845
NH_4Cl	4220	$NaNO_3$	2233	$CuSO_4$	1785
$NaCl$	2688	$Cu(NO_3)_2$	2114	K_2SO_4	1899
$CuCl_2$	2466	KNO_3	2207	Th_2SO_4	1144
KCl	2536	$AgNO_3$	1625	Na_2SO_3	2259
$SrCl_2$	2201	$Pb(NO_3)_2$	1604	$Na_2S_2O_3$	2679
$BaCl_2$	1859	KNO_2	2251	$NaOH$	2374
$HgCl_2$	1421	$KClO_3$	2112	KOH	2295
KBr	2135	Li_2SO_4	2223	NH_4OH	4331
HNO_3	2790				

Es scheint also der Einfluß des gelösten Körpers auf den Gang der Lichtstrahlen eine additive Eigenschaft der Atome zu sein; sowohl von dem Ionisationszustande als auch von allfälliger Hydratation des gelösten Körpers ist er unabhängig. *E. A.*

C. Chéneveau. Über das Brechungsvermögen gelöster Körper; Näherungsgesetze [1]). — Bezeichnet man als mol. Brechungsvermögen den Ausdruck $K_m = \Delta / C . M$ (Δ / C: vgl. vorstehendes Ref.; M = Mol.-Gew.) und als äquivalentes Brechungsvermögen $\Delta / C . M / v$ (v = Wertigkeit) und berechnet diese Größen aus den Zahlenwerten obiger Tabelle, so erkennt man, daß die Differenz der äquivalenten Brechungsvermögen für Salze mit gleichem Anion vom Anion und für Salze mit gleichem Kation vom Kation unabhängig ist. K_m ist nicht dem Mol.-Gew., sondern dessen Wurzel proportional, doch gilt diese Gesetzmäßigkeit nicht so streng wie die erstgenannte; jedenfalls sinkt aber der Quotient K_m / M mit wachsendem M; eine Ausnahme bilden nur die Ammoniumsalze. *E. A.*

Edmond van Aubel. Über den Brechungsindex von Lösungen [2]). — Die von Chéneveau (vgl. vorstehende Referate) gefundene Beziehung zwischen Δ und C (Δ = Differenz zwischen Brechungsindex der Lsg. und des W. in der Lsg., berechnet nach der Gladstoneschen Formel; C = Vol.-Prozz. gelöster Substanz) ergibt, auf nichtwäss. Lsgg. bezogen, keine Proportionalität zwischen beiden Größen. Auf Grund bereits vorhandener Daten wird die genannte Beziehung geprüft an Lsgg. von Bromäthylen in Propylalkohol, von LiCl in Amylalkohol, von Chloralhydrat in A. und Toluol, die jedoch in keinem Falle zu einer Konstanz des gesuchten Verhältnisses führen, während bei Lsgg. von LiCl und Chloralhydrat in W. Δ / C befriedigend konstant ist. Es scheint also die Chéneveausche Regel nur auf wäss. Lsgg. anwendbar zu sein. *E. A.*

C. Chéneveau. Über den Brechungsindex von Lösungen [3]). — Die von van Aubel (vgl. vorstehendes Ref.) ausgeführten Berechnungen über den Brechungsindex von Lsgg. mit organischen Lösungsmitteln ergaben deshalb keine Übereinstimmung mit der Formel des Vfs., weil bei der Ableitung die D. des Lösungsmittels d, die bei W., wo $d = 1$, weggelassen werden kann, unberücksichtigt blieb. Die aus dem Gladstoneschen Gesetz sich ergebende Beziehung lautet vollständig:

$$n_{\text{Lösungsmittel}} = 1 + (n_1 - 1) \frac{100 - p}{100} \frac{D}{d}$$

[1]) Compt. rend. **138**, 1578—1581. — [2]) Daselbst **139**, 126—128. — [3]) Daselbst, S. 361—363.

(n_1 = Brechungsindex des reinen Lösungsmittels, D = D. der Lsg., p = Gewichtsmenge gelöster Substanz). Unter Anwendung der so berichtigten Formel erhält man auch für alle von van Aubel untersuchten nichtwäss. Lsgg. befriedigende Konstanz von $\varDelta/C$. Hierbei ist interessant, daß diese Konstante für Lsgg. von LiCl in W. und Amylalkohol den gleichen numerischen Wert hat. Der Einfluß dieses Körpers auf den Gang der Lichtstrahlen ist also von der Natur des betreffenden Lösungsmittels unabhängig. *E. A.*

Wilhelm Biltz und Willy Gahl. Ultramikroskopische Beobachtungen. Erste Mitteilung: Abscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure[1]. — Das Ultramikroskop ist zur Unterscheidung von optisch leeren und getrübten Medien und deshalb zur Beobachtung von Fällungserscheinungen verwertbar. Vff. durchleuchten 0,00004 cmm. Um durch Nebenumstände verursachte Trübung zu verhindern, müssen bestimmte Maßregeln beobachtet werden. — Die *Thioschwefelsäure* zersetzt sich im Augenblick des Entstehens, und zwar zerfällt die nicht dissoziierte Säure am leichtesten. Es ist unbekannt, ob der S vor der sichtbaren Abscheidung wirklich oder pseudo-gelöst ist, ob die Lsg. übersättigt ist oder kolloidal, aber anfangs durch unsichtbar feine Suspension getrübt. Im ersteren Falle ist der Vorgang kontinuierlich, im zweiten diskontinuierlich. Die ultramikroskopische Beobachtung bestätigt die Diskontinuität; dieselbe tritt etwa gleichzeitig mit der mit bloßem Auge beobachteten Opalescenz auf. Es gibt also vollständig farblose, echte Lsgg. von S in W.; kolloidale wäss. Lsgg. von S scheinen blau zu sein. Die Rk. zwischen SO_2 und SeO_2 in W. erscheint makroskopisch kontinuierlich, ultramikroskopisch diskontinuierlich. Verzögerungserscheinungen bei der Ausfällung von Niederschlägen, bedingt durch primäre Bildung wahrer übersättigter Lsgg., scheinen demnach häufiger zu sein, als man bei makroskopischer Betrachtung vermutete. *Ba.*

P. Drude. Optische Eigenschaften und Elektronentheorie[2]. — Bei allen Körpern mit normaler Dispersion werden die ultravioletten Eigenschwingungen erzeugt durch negative Elektronen, für die e/m den Wert der Kathodenstrahlen besitzt. Die ultraroten Eigenschwingungen werden erzeugt durch die positiv geladene ponderable Masse der Atome oder des Mol. Bei Körpern mit anomaler Dispersion werden die Absorptionsstreifen erzeugt durch negative Elektronen, nicht durch ponderable Massen. Es besteht eine Beziehung zwischen der Dispersion und der unteren Grenze p für die Summe der Elektronen im Mol., welche durch ihre Beweglichkeit Einfluß auf den Brechungsindex haben. p setzt sich additiv zusammen aus bestimmten Anteilen, welche charakteristisch für die Atome sind, bzw. für bestimmte Atomgruppen, hängt aber auch von der chemischen Konstitution ab. Die unteren Grenzen p der Anzahl beweglicher Elektronen im Mol. sind gleich oder kleiner wie die Summe der im Mol. enthaltenen Valenzen. Die Halogene bilden eine Ausnahme. Die (nach Abeggscher Bezeichnung) positive Valenzzahl eines Atoms, sowohl als Normalvalenz, als auch als Kontravalenz,

---

[1]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1904, S. 300—310; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1367. — [2]) Ann. Phys. [4] 14, 677—725, 936—961.

bezeichnet die Anzahl der im Atom loser haftenden negativen Elektronen. Daher ist die aus der Dispersion ermittelte untere Grenze p der loser haftenden negativen Elektronen gleich oder kleiner als die positive Normal- oder Kontravalenz. Die negative Valenz v' bezeichnet die Fähigkeit eines Atoms, die Zahl v' negativer Elektronen von anderen Atomen loszureißen oder wenigstens fester an sich zu ketten. Diese Zahl hängt daher nicht mit der aus der Dispersion bestimmten Zahl p zusammen. Wechselnde Valenz eines Atoms entsteht durch stufenartig verschieden starke Bindung der lose sitzenden negativen Elektronen an das Atom. — Die übrigen in der umfangreichen Zusammenfassung gegebenen Mitteilungen besitzen vorwiegend physikalisches Interesse. *Ba.*

Drehung. Racemie.

L. H. Siertsema. Magnetische Drehung der Polarisationsebene in verflüssigten Gasen unter atmosphärischem Drucke. Messungen mit Stickoxydul[1]). — Vf. behandelt die Frage, wie sich die magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes mit dem Druck und der Temperatur des Mediums ändert, und beschreibt an der Hand einer Figurentafel den App., der zu seinen Messungen diente. Diese sind mit verflüssigtem N_2O angestellt und auf $\lambda = 589$ reduziert. Das mol. Drehungsvermögen des N_2O wurde zu 0,94 gefunden, während Perkin den davon ganz verschiedenen Wert 0,616 erhalten hatte. Das Verhältnis der Drehungskonstanten $\varrho_{gas} : \varrho_{fl.}$ wurde zu 0,06415 berechnet, die Messungen ergaben 0,0435. Der Unterschied zwischen diesen Werten deutet auf eine Veränderlichkeit des Verhältnisses e/m, der elektrischen Ladung zur Masse der Elektronen. *Si.*

Thomas Stewart Patterson. Einfluß des Lösungsmittels auf das optische Drehungsvermögen aktiver Verbindungen. V. Teil. Optisches Drehungsvermögen einiger weinsaurer Salze in wässeriger Lösung[2]). — Ehe das Drehungsvermögen verschiedener Stoffe miteinander verglichen werden kann, ist es erforderlich, zu untersuchen, welchen Einfluß Temperatur, Druck und Lösungsmittel auf die optische Aktivität derselben Substanz haben, damit man die zum Vergleich mit anderen Stoffen geeigneten Zustände festlegen kann. Patterson untersuchte hierzu die wäss. Lsgg. der *weinsauren Salze* des *Natriums, Kaliums, Kalium-Methyls, Kalium-Äthyls, Kalium-n-propyls, Methyls, Äthyls* und *n-Propyls* bei verschiedenen Temperaturen. Es ergab sich wider Erwarten, daß nicht ein typischer Unterschied zwischen den metallischen und den alkylischen Tartraten bestand. Allein beim Kaliumtartrat nimmt das Drehungsvermögen mit der Verdünnung ab, in allen anderen Fällen, auch beim Natriumtartrat, nimmt es zu. Es besteht anscheinend ein doppelter Einfluß des Lösungsmittels, der einmal in direkter Modifikation des dem Mol. eigenen Drehungsvermögens, zweitens in der elektrolytischen Dissoziation der Moll. zu suchen ist, und zwar scheint der letztere Einfluß geringer. Die undissoziierten Moll. haben in verd. Lsg. ein höheres

---

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 780—788. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1116—1152.

Drehungsvermögen als die entsprechenden Ionen. Die Moll. sind in verd. Lsg. aktiver als in konz. Durch Zusammenwirken beider Umstände kann ein Maximum des Drehungsvermögens bei einer bestimmten Konz. in elektrolytisch dissoziierten Verbb. zustande kommen. Das anscheinend anomale Verhalten des Kaliumsalzes gegenüber dem Natriumsalz und den Alkylsalzen erklärt sich vielleicht so, daß die Beobachtungen hier sämtlich auf der anderen Seite des Maximums liegen als gewöhnlich. *R.*

Thomas Stewart Patterson. Einfluß des Lösungsmittels auf das optische Drehungsvermögen aktiver Verbindungen. VI. Teil. Beziehungen zwischen dem Lösungsvolumen und dem Drehungsvermögen der Alkyl- und Kalium-Alkyl-Tartrate in wässeriger Lösung [1]. — Bereits bei früheren Gelegenheiten hat Patterson darauf hingewiesen, daß möglicherweise eine Beziehung besteht zwischen dem Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen einer Substanz und der Veränderung, welche das Vol. des aktiven Mol. bei Auflsg. und fortschreitender Verdünnung erleidet. Er untersuchte die Dichte von wäss. Lsgg. des *Methyl-*, *Äthyl-* und *n-Propyltartrates* in verschiedenen Verdünnungen und fand beim Äthyltartrat eine Kontraktion des scheinbaren Molekularvolumens bis zur Konz. von etwa 10 g Substanz auf 100 g Lsg., während bei weiterer Verdünnung wieder eine Dilatation beobachtet wird. Dasselbe gilt für die beiden anderen untersuchten Alkyltartrate. Das Minimum kommt vermutlich so zustande, daß neben der Dilatation des aktiven Mol. eine Kontraktion des Wassers eintritt. Die Volumzunahme des Mol. vom fl. Zustande der reinen Substanz bis zur verd. Lsg. ist naturgemäß verbunden mit einer Abnahme der inneren Spannungen und mit einer daraus folgenden Änderung des optischen Drehungsvermögens. Ein Vergleich der Änderung der optischen Aktivität und der relativen Zunahme des Molekularvol. bei den obengenannten Tartraten sowie beim Kaliummethyl, Kaliumäthyl und Kalium-n-propyltartrat zeigt, daß hier gewisse, allerdings nur annähernde numerische Beziehungen vorliegen. *R.*

H. Großmann und H. Pötter. Über den Einfluß der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch aktiver Verbindungen [2]. — Nachdem schon früher von Gernez auf die starke Beeinflussung hingewiesen war, welche das *spez. Drehungsvermögen* der *Weinsäure* und *Äpfelsäure* durch Salze der *Molybdän-* und *Wolframsäure* erfährt, gelang es Rosenheim und Itzig [3], die entsprechenden komplexen Verbb. herzustellen und in ihrer Konstitution als analog den *Molybdän-* und *Wolframoxalaten* Rosenheims [4] zu erkennen. Während bei den bisherigen polarimetrischen Untersuchungen dieser Substanzen eine Erhöhung der Temperatur stets einseitig entweder drehungserhöhend oder -vermindernd einwirkte, beobachteten Großmann und Pötter bei dem *Ammoniummolybdänbimalat*, $MoO_2(C_4H_5O_5NH_4)_2$, das eigenartige Phänomen des Steigens der spez. Drehung bis zu einem Maximalpunkte, der bei 35° lag, und darauf folgenden Fallens bei höherer Temperatur. Im Vergleich zu den *Dimolybdänmalaten* sinkt

---

[1] Chem. Soc. J. 85, 1153—1158. — [2] Ber. 37, 84—88. — [3] Ber. 33, 707 (1900). — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 4, 352.

die spez. Drehung, bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, mit steigender Verdünnung nicht sehr beträchtlich, was auf eine verhältnismäßig große Stabilität des Komplexes $MoO_2(C_4H_5O_5NH_4)_2$ schließen läßt. Beim *Kaliummolybdänyltartrat*, $MoO_2(C_4H_5O_6K)_2$, wurde mit steigender Temperatur eine Abnahme der spez. Drehung festgestellt, ohne daß ein Maximum wie beim *Molybdänmalat* auftrat. Das Vorhandensein des Maximums scheint demnach nur dem *Molybdänäpfelsäure*komplex eigentümlich zu sein. Auch das *Natriumsalz* zeigt ein Maximum, allerdings bei 50° C. *R.*

H. Großmann. Berichtigung [1]). — In der vorstehend referierten Arbeit von H. Großmann und H. Pötter war darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Salze der *Molybdändiäpfelsäure* mit der Temperatur bis zu *einem Maximalpunkte* steigende Werte der spez. Drehung zeigten, die bei weiterer Temperatursteigerung wieder sanken. Die damalige Angabe, daß diese Tatsache noch nicht beobachtet sei, wird nunmehr auf eine Mitteilung von Prof. P. Frankland dahingehend richtiggestellt, daß von Frankland und Wharton [2]) dieselbe Erscheinung beim *Diäthylester* der *Dibenzoylweinsäure* konstatiert wurde. Die frühere Angabe wird dann ferner noch dahin ergänzt, daß auch bei einem komplexen Salze der *Weinsäure*, dem *Natriumwolframylbitartrat*, sowie beim analogen *Natriumwolframylbimalat* dieselbe Erscheinung des Maximums des Drehungsvermögens bei einer bestimmten Temperatur sich zeigte. *R.*

A. Haller und F. March. Beeinflussung des Drehungsvermögens aktiver Moleküle durch ihre Kombination mit ungesättigten Radikalen. Allyläther des Borneols, Menthols, β-Methylcyklohexanols und des Linalools [3]). — Neu hergestellt wurden zu dieser Untersuchung die folgenden Verbb. *Bornylallyläther*, $C_{10}H_{17}O-CH_2-CH=CH_2$, Sdp. bei 17 mm 105 bis 107°, $D_4^0 = 0{,}9376$; $D_4^{21} = 0{,}9221$, Mol.-Refraktion 59,15 (ber. 59,025), Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -59^0 6'$, für das Borneol war $[\alpha]_D = -35^0 40'$. *Menthylallyläther*, $C_{10}H_{19}O-CH_2-CH=CH_2$, Sdp. bei 13 mm Druck 103 bis 104°, $D_4^0 = 0{,}8330$, $D_4^{13} = 0{,}8763$, Mol.-Refraktion 61,01 (ber. 61,127), $[\alpha]_D = -98^0 30'$, für das Menthol $[\alpha]_D = -49^0 41'$. *β-Methylcyklohexanolallyläther*, $C_7H_{13}O-CH_2-CH=CH_2$, Sdp. bei 18 mm Druck 79 bis 81°, $D_4^0 = 0{,}8837$, $D_4^{15} = 0{,}8738$, Mol.-Refraktion 47,58 (ber. 47,31), $[\alpha]_D = -14^0 20'$. *Linalylallyläther*, $C_{10}H_{17}O-CH_2-CH=CH_2$, Sdp. bei 15 mm Druck 103 bis 105°, $D_4^0 = 0{,}8722$, $D_4^{16} = 0{,}8665$, Mol.-Refraktion 61,45 (ber. 62,43), für Ä. $[\alpha]_D = +2^0 2'$, für das Linalool $[\alpha]_D = -6^0 20'$. Abgesehen vom Linalylallyläther besitzen die Äther durchweg ein größeres Drehungsvermögen als die entsprechenden Alkohole. Die Mol.-Refraktionen stimmen, auch hier abgesehen vom Linalylallyläther, mit den berechneten Werten gut überein, so daß man schließen kann, die Kombination eines ungesättigten Radikals mit einem aktiven gesättigten Mol. ist auf das Brechungsvermögen ohne Einfluß. Um den Einfluß des nichtgesättigten Radikals auf das Drehungsvermögen des aktiven Mol. beurteilen zu

[1]) Ber. 37, 1260—1261. — [2]) Chem. Soc. J. 69, 1583; JB. f. 1896, S. 156 u. 730. — [3]) Compt. rend. 138, 1665—1669.

können, müßte man dasselbe vergleichen mit demjenigen der entsprechenden gesättigten Moll., also des Bornyl-, Menthyl-, Methylcyklohexanyl- und Linalylpropyläthers. Alle Versuche, diese Verbb. herzustellen, waren aber bisher erfolglos. *R.*

A. Byk. Zur Frage der Spaltbarkeit von Racemverbindungen durch zirkular-polarisiertes Licht, ein Beitrag zur primären Entstehung optisch aktiver Substanz [1]). — Es wird hier versucht, eine experimentell begründete Auffassung über die Primärentstehung der als Ganzes optisch einseitig aktiven Flora und Fauna zu geben. Es werden zunächst die bisherigen Versuche zur Lösung der Aufgabe, besonders die vergeblichen Bemühungen zur Spaltung von Racemverbb. durch asymmetrische physikalische Kräfte (Magnetismus und polarisiertes Licht) besprochen. Da diese auch in dem theoretisch günstigsten Falle keine Resultate ergeben haben, so wird prinzipiell von einem direkten Nachweis der Spaltung abgesehen und die Aufgabe dahin präzisiert, einen indirekten experimentellen Nachweis für die gesuchte Erscheinung zu finden. Ausgegangen wird hierbei von dem als günstigsten erkannten Falle, dem Versuch zur Spaltung von Racemverbb. durch zirkular-polarisiertes Licht, und für diesen der indirekte Nachweis gesucht. Als Grundlage dient ein Experiment von Cotton, wonach d- und l-weinsaures Kupferoxydkalium einen verschiedenen Absorptionskoëffizienten für d-zirkulares Licht besitzen. Mit Hilfe des photochemischen Absorptionsgesetzes, d. h. des experimentell bestätigten Satzes von der Übereinstimmung der Maxima der optischen Absorption und der photochemischen Empfindlichkeit wird daraus gefolgert, daß auch die Beträge der Zers. dieser lichtempfindlichen Verbb. in zirkularem Lichte verschieden sind. Weiter wird aus dem Ostwaldschen Satze von der unabhängigen optischen Absorption der Ionen in verd. Lsgg. der Schluß gezogen, daß diese verschiedene Empfindlichkeit auch noch in der inaktiven Lsg. des traubensauren Cuproxydkalis fortbesteht. Sie muß daher zu einer allmählichen Aktivierung dieser Lsg. bei der photochemischen Zers. durch zirkulares Licht führen. Durch Experimente wurde die Richtigkeit dieses Beweisganges erwiesen. Um dies physikalisch-chemische Phänomen für die Auffassung des biologischen Falles verwerten zu können, ist es nötig nachzuweisen, daß zirkular-polarisiertes Licht tatsächlich in der Natur vorkommt. Nach Jamin entsteht solches bei der Reflexion des linear-polarisierten Himmelslichtes an den Wasserflächen. Die Drehung der Polarisationsebene durch den Erdmagnetismus bewirkt, daß hierbei weder an einem Punkte der Erde, noch auf der gesamten Oberfläche gleiche Mengen der beiden zirkularen Lichtformen entstehen. Es ergibt sich so in der Tat bei dem biologisch-photochemischen Prozeß des Pflanzenwachstums eine dauernde Quelle der Asymmetrie. *R.*

G. Bruni und F. Finzi. Studien über racemische Körper [2]). — Vor einiger Zeit ist von Bruni [3]) eine Methode angegeben, aus der *eutektischen Kurve* zu entscheiden, ob zwei optische Isomere in einem Gemische einen wahren *racemischen Körper* bilden oder nur ein *optisch*

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 641—687; Ber. 37, 4696—4700. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 349—355. — [3]) Daselbst 8, I, 332; JB. f. 1899, S. 94 u. 147.

inaktives Gemisch oder eine Reihe von *pseudoracemischen Mischkristallen*. Die Methode beruht auf einer Anwendung der Phasenregel, die für die drei genannten Fälle die Existenz von drei, zwei oder einem Zweige der kryohydratischen Kurve verlangt. In der vorliegenden Abhandlung wird eine Anwendung der Methode gegeben auf die Fälle des *Diacetylweinsäureesters* und des *Diacetyltraubensäureesters*, die in ihren Lsgg. in *Äthylenbromid* und in *p-Xylol*, und des *Monoammoniumracemates* und *-tartrates*, die in wäss. Lsg. untersucht wurden. An Stelle der Gefrierpunkte beobachteten Bruni und Finzi die Erstarrungspunkte, weil sie so genauere Werte zu erhalten glaubten. *R.*

Giuseppe Bruni. Studien über Racemie[1]. — Vf. hat früher gezeigt, daß man aus den kryoskopischen Daten Schlüsse ziehen kann, ob bei optischen Isomeren in der Lsg. racemische Verbb. oder Gemische der Stereomeren vorliegen. Die Resultate werden angewandt auf die gemeinsam mit F. Finzi studierten Lsgg. von den Dimethylestern der Diacetylwein- bzw. -traubensäure in Äthylenbromid und p-Xylol. Die Ergebnisse werden in mehreren graphischen Darstellungen diskutiert. Fügt man zu der Lsg. des Weinsäureesters den entsprechenden Traubensäureester, so werden höhere Mol. Geww. gefunden, als der einfachen Formel entspricht. Es bestehen also undissoziierte Moll. der racemischen Verbb. Mit steigender Konzentration des Traubensäureesters nimmt der Gehalt an ungespaltenen Moll. ab. Es werden ferner Resultate mitgeteilt, die der Vf. gemeinsam mit Padoa in Lsgg. von Diphenylmethan und Naphtalin erhalten hat. Auch in diesen Lösungsmitteln ist partielle Racemisation eingetreten. Die für Diphenylmethan von Eykman angegebene Konstante der mol. Erniedrigung des Smp. 67° ist zu niedrig, in mehreren Versuchen ergab sich als Mittelwert 71°. *W. H.*

W. Meyerhoffer. Stereochemische Notizen[2]. — Die Pasteursche Trennungsmethode besteht bekanntlich darin, daß man eine äquimol. Lsg. zweier Salze mit 2 aktiven asymmetrischen Kohlenstoffatomen (*biaktiver Salze*) einengt, wie z. B. das *d-weinsaure d-Cinchonin* und das *l-weinsaure d-Cinchonin*. Scheidet sich hierbei als erste Kristallisation eins der biaktiven Salze aus, so ist die Trennung gelungen. Weil aber beide biaktive Salze häufig zu *partiell-racemischen Doppelsalzen* zusammentreten, so versagt die Methode dann, weil bei der ersten Kristallisation das racemische Doppelsalz — hier also das traubensaure d-Cinchonin — erscheint. Meyerhoffer weist nun darauf hin, daß diese racemischen Doppelsalze ebenso wie alle übrigen Doppelsalze drei Temperaturintervalle besitzen: a) *Einzelsalzintervall*, wo erst das schwerer l., dann beide Einzelsalze für sich ausfallen. b) *Umwandlungsintervall*, wo erst das schwerer l. Einzelsalz, dann neben diesem das Doppelsalz ausfällt. c) *Doppelsalzintervall*, wo sofort nur das Doppelsalz ausfällt. Nur in den ersten beiden ist naturgemäß eine Trennung möglich und auch diese nur im Anfang der Kristallisation. Man wird aus dem ungünstigen Doppelsalzintervall jedoch häufig durch einen Wechsel der Temperatur herauskommen können. Meyerhoffer untersucht eingehend einen speziellen Fall durch Betrachtung der verschiedenen möglichen Verhältnisse der Tensionen der festen Stereomeren und kommt

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 373—381. — [2]) Ber. **37**, 2604—2610.

dabei zu folgenden Resultaten. Die Tension des stabilen oder labilen Tartratgemisches ist doppelt so groß als die des Einzeltartrats. Die Tension des stabilen Racemats kann kleiner oder höchstens doppelt so groß sein, die des labilen Racemats ist mehr als doppelt so groß als die des Tartrats. Geht man von den Tensionen zu den Löslichkeiten über, so repräsentiert namentlich bei einem indifferenten Lösungsmittel das Tensionsbild auch das Löslichkeitsbild. Letzteres erscheint jedoch insbesondere dort stark verschoben, wo im Schoße des Lösungsmittels eine Änderung des Molekularzustandes der gelösten Stereomeren eintrat. *R.*

E. Mohr. Spaltbarkeitsbeweis ohne direkte Spaltung und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen [1]). — Die Theorie fordert, daß bei der Rk.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}{>}CH.CO.Cl + NH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{u}{v} = HCl + \genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}{>}CH.CO.NH.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{u}{v}$$

ein Gemisch zweier strukturidentischer, stereoisomerer racemischer Säureamide entsteht. Wenn dies theoretische Postulat durch das Experiment bestätigt wird, dann wird man derartige Rkk. unter Umständen zur Entscheidung der Frage benutzen können, ob ein Säurechlorid oder ein Amin racemisch ist oder nicht. Mohr gelang es, einen solchen Fall ausfindig zu machen und experimentell nachzuprüfen. Bei der Rk.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5CH_2}{C_2H_5}{>}CH.CO.Cl + NH_2.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}$$
$$= HCl + \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CH_2}{C_2H_5}{>}CH.CO.NH.CH{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{CH_3}$$

erhielt er ein Gemisch zweier durch Umkristallisieren aus siedendem P. Ä. leicht trennbarer Komponenten, deren eine bei etwa 112°, deren andere bei etwa 86° erstarrte. Mit Rücksicht auf die Analysen und die Molekulargewichtsbestimmungen und mit Rücksicht darauf, daß die Ausgangsmaterialien mit besonderer Sorgfalt dargestellt und gereinigt worden waren, scheint die Strukturidentität und Stereoisomerie der beiden beschriebenen Substanzen vorläufig hinreichend sicher erwiesen. Die Methode gestattet also unter Umständen, für eine Substanz den Nachweis der Spaltbarkeit zu führen, ohne die Substanz wirklich in ihre beiden optisch aktiven Komponenten zu zerlegen oder eine derselben zu isolieren und ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Substanzen. Eine weitere Anwendung der Methode hält Mohr in folgendem Falle für möglich. Wenn die räumlichen Benzolmodelle richtig sind, so müßten o- und m-Substitutionsprodukte des Benzols vom Typus $A.C_6H_4B$ spaltbar sein. Die direkten Spaltungsversuche haben bisher fast immer zu bestimmt negativen Ergebnissen geführt, nur eine einzige Angabe von Rügheimer [2]) stellt die Möglichkeit einer Spaltung in Aussicht. Mohr beabsichtigt die Anwendung seiner Methode auch auf diesen interessanten Fall auszudehnen. *R.*

---

[1]) Ber. 37, 2702—2704. — [2]) Ber. 29, 1967; JB. f. 1896, S. 1269.

Chemische Strahlenbrechung. Luminescenz.

E. Warburg und E. Regener. Über die chemische Wirkung kurzwelliger Strahlung auf gasförmige Körper [1]). — Aus früheren Versuchen von Warburg war zu schließen, daß die Ozonbildung bei stiller Entladung nicht den elektrolytischen, sondern den photo- und kathodochemischen Wirkungen derselben zuzuschreiben sei. Die photochemische Wirkung ergibt sich daraus, daß kurzwellige Strahlung ozonisierend wirkt. Es wurde untersucht, ob andere chemische Wirkungen der Strahlenentladung ebenfalls auf die kurzwellige Strahlung zurückzuführen sind. *Desozonisierende Wirkung:* Stille Entladung wirkt einerseits auf O_2 ozonisierend, andererseits auf O_3 desozonisierend. Es wurde ein Differentialozonometer hergestellt, bestehend aus Quarz. Um die strahlende Wirkung von Funken zu studieren, wurde in einer Quarzröhre eine 7 mm lange Funkenstrecke zwischen Al-Elektroden erzeugt und durch ein Gebläse die Wärme der Funken abgeleitet. Um die Quarzröhre herum lag die Ozonröhre, es ergab sich Desozonisierung, die aber aufhörte, sobald die Funkenstrecke von einer Glasröhre umschlossen wurde. Das ist ein Beweis, daß die Wellenlänge der desozonisierenden Strahlen unter 0,3 μ liegt. Kurven, die als Abscisse Zeit, als Ordinate Ozongehalt des Sauerstoffs haben, eine aufgenommen mit ozonhaltigem, die andere mit ozonfreiem Sauerstoff, konvergieren und treffen sich bei ungefähr 2,2 Proz. Ozon, d. h. bei diesem Ozongehalt ist ozonisierende und desozonisierende Wirkung der Funkenstrahlung ungefähr gleich. Dieser Gleichgewichtspunkt ist natürlich abhängig von der Beschaffenheit des Quarzglases, d. h. von der Durchlässigkeit desselben für die ozonisierenden und desozonisierenden Strahlen. NH_3 wird fast vollständig (bis 3 Proz.) durch stille Entladung zerlegt, dieselbe Rk. wird durch kurzwellige Strahlen hervorgebracht. Ebenso gelang die Zerlegung von Stickoxyd und Stickoxydul (letzteres zu NO_2) mit Hilfe der Funkenbestrahlung. *H. D.*

G. C. Schmidt. Die Kathodenstrahlen [2]). — Die vorliegende Monographie erscheint in der von der Verlagshandlung Friedr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig unter dem Namen „*Die Wissenschaft*" herausgegebenen Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien als Heft 2. Das erste Heft bildete eine Abhandlung der Frau Curie über Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen, auf welche in dem nächsten Abschnitt noch zurückzukommen sein wird [3]). Diese Sammlung verfolgt den Zweck, durch Monographien auf naturwissenschaftlichem und mathematischem Gebiet dem Spezialforscher die Möglichkeit eines Einblicks in Nebengebiete zu eröffnen. Da auf einen Leserkreis von sehr verschiedener Vorbildung Rücksicht genommen werden soll, so soll sich die Darstellung im einzelnen danach richten, ohne jedoch im gewöhnlichen Sinne des Wortes populär zu werden, viel-

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1228—1231. — [2]) „Die Wissenschaft", Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 2. Groß 8°. VI und 120 Seiten. Mit 50 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [3]) Vgl. diesen JB., S. 179.

mehr unter Wahrung des wissenschaftlichen Charakters und unter Mitteilung der Tatsachen, aus welchen sich die schließlichen Ergebnisse ableiten. In diesem Rahmen hat der Vf. sich der dankenswerten Aufgabe unterzogen, einen Abriß über die Entw. unserer Kenntnisse der Kathodenstrahlen zu geben und hieraus den Begriff des *„Elektrons"* abzuleiten. Da dieses heute nicht nur für den Physiker und Chemiker, sondern auch für den Meteorologen und Mediziner von Bedeutung geworden ist, so kann eine leicht verständliche Abhandlung über dieses Gebiet des wärmsten Interesses der genannten Kreise sicher sein. Vf. beginnt mit einer Darlegung der Theorien über die Fortpflanzung des Lichtes einerseits und der neueren Ansichten über die Leitung der Elektrizität durch Elektrolyse andererseits, um danach auf die App. zur Erzeugung von Kathodenstrahlen, sowie auf diese selbst und den Entladungsvorgang einzugehen. Danach werden die Ladung der Kathodenstrahlen, Spannungsgefälle und Kathodenfall in Entladungsröhren, weiterhin das Verhalten der Kathodenstrahlen im elektrostatischen und im magnetischen Felde besprochen. Hieran schließen sich die Abschnitte über Energie und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen, über den Zeeman-Effekt, durch welchen die Gebiete der Elektrizität und der Optik so eng miteinander verknüpft werden, über die Kathodenstrahlen verschiedenen Ursprungs, über die Bestimmung des Verhältnisses von Ladung zu Masse und über die scheinbare Masse der Kathodenstrahlteilchen an. Damit sind alle Voraussetzungen erörtert, aus denen sich die Begriffe der *Elektronen* und *Ionen* ableiten lassen. Das Elektron ist ein Atom Elektrizität, das sich nicht weiter zerlegen läßt. Das Ion ist ein chemisches Atom oder eine chemische Atomgruppe mit ein, zwei, drei oder mehr Elektronen (S. 93). Den letzten Abschnitt bilden die Kapitel über Fluorescenzerregung und chemische Wirkung der Kathodenstrahlen, über Reflexion, Absorption, Spektrum und Bahn der Kathodenstrahlen in einer Entladungsröhre, sowie über die Kanalstrahlen, wodurch das ganze Gebiet seinen Abschluß erhält. Während die *Kathodenstrahlen* als die negativen Elektronen zu betrachten sind, welche die Elektrizität von der Kathode zur Anode transportieren, wandern die *Kanalstrahlen*, die positiven Elektronen, von der Anode zur Kathode. *Kp.*

A. Wehnelt. Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen [1]. — Bedeckt man ein Pt-Blech mit einer Metallverb. und benutzt dasselbe als Kathode eines Entladungsrohres, so zeigt sich, daß eine Reihe von Metallverbb., besonders die Oxyde der Erdalkalien, im Glühzustande den Kathodenfall stark herabsetzen. Daraus ergibt sich, daß von diesen wirksamen Oxyden negative Ionen ausgehen. Quantitative Versuche bei Atmosphärendruck zeigen, daß aus den wirksamen Oxyden bei dunkler Rotglut überwiegend negative Ionen austreten, während an Pt bis zu sehr hohen Temperaturen mehr positive Ionen entstehen. Im Vakuum werden von Oxyden und Pt nur negative Ionen entsendet, von ersteren aber pro Flächeneinheit 1000 mal mehr als von letzterem. Eine von Richardson aufgestellte Formel gilt für die Beziehung zwischen der Temperatur und der Zahl der austretenden Ionen auch

[1]) Ann. Phys. [4] **14**, 425—468.

bei den Metalloxyden. Wesentlicher Einfluß auf die Glimmentladung ist nur vorhanden, wenn das Metalloxyd Kathode ist. Dann ist der Kathodenfall bis zu einer von der Temperatur abhängigen Grenzstromdichte beinahe Null. Dieser Einfluß auf den Kathodenfall und die Grenzstromdichte wird mit Unterstützung von Versuchen von G. C. Schmidt erklärt. Die Metalloxyde liefern die Möglichkeit, Kathoden- und Kanalstrahlen von sehr geringen Geschwindigkeiten zu erzeugen. *Ba.*

A. Wehnelt. Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metalloxyden und damit zusammenhängende Erscheinungen[1]). — Vf. beschreibt einige Versuche, welche die früher[2]) gegebenen Mitteilungen über das obige Thema erläutern. Bei passender Anordnung kann man die glühenden Metalloxyde in Entladungsröhren zur Erzeugung von Kathodenstrahlen beliebiger Geschwindigkeit und zur Verwandlung von Wechselstrom in pulsierenden Gleichstrom benutzen. *Ba.*

Emil Bose. Über die chemische Wirkung der Kathodenstrahlen[3]). — Vf. brachte in ein geschlossenes Gefäß Natronlauge, die er mit Kathodenstrahlen bestrahlte, indem die Elektrizität unten aus der Natronlauge mit Hilfe einer Pt-Elektrode oder auch durch das Glas hindurch abgeleitet wurde, bestimmte die in Form von Kathodenstrahlen durch die Natronlauge hindurchgehende Elektrizitätsmenge mittels eines Gasvoltameters, welches unter sehr niedrigem Druck stand, und versuchte, ob der aus der Fl. abgeschiedene H_2 dem Faradayschen Gesetze gehorchte. Es ergab sich stets eine Mischung von Knallgas und H_2. Nach Entfernung des ersteren ergab die Messung des letzteren eine sehr viel größere Menge, als dem Faradayschen Gesetze entspricht. Aus der Masse und Geschwindigkeit der Kathodenstrahlenteilchen berechnet Vf. die von den Strahlen transportierte kinetische Energie und fand durch Vergleich mit der Wärmetönung der Wasserbildung, daß diese kinetische Energie imstande ist, durch mechanische Zertrümmerung der Moll. 1600 mal soviel H_2 entstehen zu lassen, als der hindurchgesandten Strommenge elektrolytisch entspricht; daß auch noch nach Entfernung des Knallgases sehr viel mehr H_2 übrigbleibt, liegt daran, daß dieser schneller aus der Fl. hinausdiffundiert und auch weniger l. ist als der O_2. Tatsächlich ergab sich, daß nach Entfernung des Gases die Fl. noch lange Zeit O_2 abgibt. Zwischen der Theorie von Schmidt, daß die Färbung der von Kathodenstrahlen getroffenen festen Salze auf einer elektrochemischen Reduktion beruht, und derjenigen von Abegg, daß es sich nur um physikalische Umlagerung handelt, läßt sich nach diesen Versuchen eine Vermittelung finden dahingehend, daß sowohl elektrochemisch das Anion an der Oberfläche abgeschieden wird, wie auch mechanisch die Salzmoll. zertrümmert werden, und daß z. B. im Falle des KCl das entstandene Chlor aus der Masse spurenweise herausdiffundiert. Durch Erwärmen oder Beleuchtung mit Sonnenlicht läßt sich die mechanische Zertrümmerung wieder rückgängig machen. Ähnlich dürfte es mit der chemischen Wirkung von Becquerelstrahlen sich verhalten, wie z. B. mit der Schwarzfärbung des Glases. *H. D.*

---

[1]) Ber. Phys. Ges. **2**, 224—227. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Physik. Zeitschr. **5**, 329—331; Zeitschr. Elektrochem. **10**, 588—593; Zeitschr. wiss. Photogr., -physik, -chemie **2**, 223—227.

G. C. Schmidt. Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd[1]. — In Übereinstimmung mit früheren Annahmen wird experimentell festgestellt, daß Al_2O_3 und ZnO in absolut reinem Zustande unter der Einw. der Kanalstrahlen nicht fluorescieren, sondern nur, wenn sie ein anderes Oxyd in fester Lsg. enthalten. *M.*

Julius Tafel. Über die Wirkung von Kanalstrahlen auf Zinkoxyd. II[2]. — Polemik gegen G. C. Schmidts Ansicht, daß nur unreine Oxyde (feste Lsgg.) unter dem Einflusse der Kanalstrahlen fluorescieren. *M.*

G. Holzknecht, Wien. Prüfmittel zur Bestimmung der Intensität der Röntgenstrahlen [D. R.-P. Nr. 151 154][3]. — Das Prüfmittel besteht aus einer geschmolzenen Mischung von einem oder mehreren Alkalisulfaten mit einem oder mehreren Alkalicarbonaten oder Alkalihaloiden. Die Mischung nimmt bei der Bestrahlung durch Röntgenstrahlen Färbungen an, deren Tiefe von der Intensität und der Dauer der Bestrahlung abhängt, so daß man durch Vergleich jener Färbungen mit einer entsprechenden Farbenskala ein Maß für die Wirkung der vorangegangenen Bestrahlung gewinnt, welche Färbungen auch der Einw. des sichtbaren Lichtes genügend lange widerstehen. Als Salzgemisch wird ein Gemenge aus neutralem K_2SO_4 mit 7000 Tln. Na_2CO_3 benutzt, welches Gemenge gegen Röntgenstrahlen annähernd die gleiche Empfindlichkeit besitzen soll wie die menschliche Haut. Als Bindemittel wird Damarlack empfohlen. *Bsch.*

Raphael Dubois. Anwendung der X-Strahlen zur Untersuchung feiner Perlen[4]. — Vf. weist darauf hin, daß er schon vor längerer Zeit Perlmuscheln mittels X-Strahlen daraufhin untersucht hat, ob sie Perlen haben und ob diese schon groß genug sind. *M.*

Albert Colson. Über die Anwendung der Blondlotstrahlen in der Chemie[5]. — Während man bisher angenommen hat, daß es einerlei sei, ob Zinkhydroxyd durch Zugießen von Alkali zum Sulfat oder umgekehrt dargestellt wird, hat Blondlot gefunden, daß im ersten Falle n_1-Strahlen entstehen, erkennbar an der verminderten Phosphorescenz in der Nähe befindlichen Sulfids, im zweiten Falle aber nicht. Wie weiterhin gezeigt wird, hört die Aussendung der n_1-Strahlen bei weiterem Zusatz von Alkali wieder auf, und Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Bildung der n_1-Strahlen im Zusammenhange steht mit der Bildung eines basischen Sulfates $(ZnO \cdot Zn[OH]_2)_2 \cdot SO_4$. Auch thermochemische Daten sprechen hierfür. Ebenso wie Zinksulfat verhält sich Kupfervitriol. Demnach ist die Bildung der Blondlotstrahlen mit der Entstehung der basischen Salze verknüpft, und diese mol. Kondensation wirkt ähnlich wie mechanischer Druck. *M.*

L. Grätz. Über die strahlungsartigen Erscheinungen des Wasserstoffsuperoxyds[6]. — Zusammenfassender Vortrag mit Demonstrationen[7]. *M.*

G. C. Schmidt. Über die Emanation des Phosphors[8]. — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet[9]. *M.*

---

[1] Ann. Phys. [4] **13**, 622—633. — [2] Daselbst [4] **14**, 206—207. — [3] Patentbl. **25**, 1245. — [4] Compt. rend. **138**, 301—302. — [5] Daselbst, S. 902—904. — [6] Ber. Phys. Ges. **2**, 296—300. — [7] Vgl. JB. f. 1903, S. 112. — [8] Physik. Zeitschr. **5**, 445—447. — [9] JB. f. 1903, S. 114.

Franz Streintz. Über die Wirkung einiger elektropositiver Metalle auf Jodkalium [1]). — Verschiedene Metalle vermögen in der Nähe befindliche Platten zu schwärzen und in Jodkaliumstärkepapier Färbungen hervorzurufen. Vf. vermutet, daß der Urheber dieser Erscheinunger der elektrolytische Lösungsdruck der Metalle ist, und stellt mehrere Versuche an, welche diese Annahme bestätigen. *M.*

A. E. Garrett und R. S. Willows. Chemische Dissoziation und elektrische Leitfähigkeit [2]). — Beattie hat gezeigt, daß ein Gemenge von Salz und Jod, welches auf einer Zn-Platte erhitzt wird, elektrische Leitfähigkeit erzeugt, während die Substanzen dies getrennt nicht bewirken. Vff. zeigen, daß ZnJ_2 dieses Verhalten hervorruft. Weiter wurde die elektrische Leitfähigkeit, welche beim Erhitzen verschiedener Salze entsteht, unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des elektrischen Feldes untersucht. Ein großer Überschuß positiver Elektrizität wurde fast immer gefunden. *Ba.*

E. F. Burton. Über die Natur der Strahlung gewöhnlicher Metalle [3]). Die Leitfähigkeit einer Luftmenge, die in einem Metallgefäß eingeschlossen ist, hängt von der Natur des betreffenden Metalls und ferner von dem Drucke ab, unter dem die Luft steht. Die Leitfähigkeit der eingeschlossenen Luft soll daher zum großen Teil von einer nicht leicht absorbierbaren Strahlung herrühren. Ein Teil dieser durchdringenden Strahlung hat seine Quelle außerhalb des Metallgefäßes. In den vorliegenden Versuchen wird diese äußere Strahlung möglichst abgehalten, um die Natur der übrigen von den Wänden des Gefäßes ausgehenden Strahlen festzustellen. Aus den Leitfähigkeitsmessungen geht hervor, daß auch unter diesen Bedingungen die Leitfähigkeit proportional dem Drucke ist, und daß daher der übrige Teil der Leitfähigkeit einer durchdringenden Strahlung zukommt. *M.*

D. Pacini. Über Elektrizitätserregung beim Durchleiten von Luft durch Wasser, das durch verschiedene Substanzen verunreinigt ist [4]). — Vf. leitet durch reines Wasser, in dem sich zwei Pt-Elektroden gegenüberstehen, kontinuierlich reine Luft unter konstantem Drucke. Zu diesem Wasser wird dann tropfenweise reine Farbstofflsg. gegeben und die Spannungszunahme gemessen. Nach ihrem Verhalten lassen sich die Farbstoffe in 2 Gruppen teilen, in solche, welche das Zeichen der Elektrisierung bei Konzentrationszuwachs nicht verändern: Pikrinsäure, Eosingelb, Naphtolgelb, Resorcin, Tartracin, Naphtolgrün und Ponceau 3R, und in solche, durch welche das Zeichen der Elektrisierung durch Konzentrationszunahme geändert wird: Rosanilin, Methylviolett, Fuchsin, Malachitgrün, Safranin und Methylenblau. Die erste Gruppe enthält Farbstoffe mit sauren Eigenschaften, die zweite solche mit basischen. *M.*

D. Pacini. Über die Elektrizitätserzeugung beim Durchleiten von Luft durch Wasser und über den elektrischen Widerstand der Lösungen [5]). — Vf. hat seine Versuche mit schwefelsaurem und alkalischem Wasser fortgesetzt. *M.*

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 736—737. — [2]) Chem. News 90, 21—22. — [3]) Physik. Zeitschr. 5, 444—445. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, I, 559—567. — [5]) Daselbst, S. 617—619.

Umberto Piva. Über den Einfluß des Druckes der Blasen bei der Elektrisierung von Luft beim Durchsprudeln durch reines Wasser oder durch Lösungen von Säuren und Salzen [1]). — Vf. läßt Luftblasen 1 Minute lang unter Wasser hindurchstreichen, und zwar bei 10 bis 60 cm Wasserdruck. Dann mißt er die elektrische Spannung dieser Blasen. Es ergab sich, daß bei reinem Wasser die Spannung proportional dem Drucke zunahm. Bei den Lsgg. von saurem Chininchlorhydrat und Bisulfat sind die Resultate in Kurven niedergelegt. Etwas abweichend ist das Verhalten der Lsgg. von Äsculin, HCl, CH_3COOH und K- und Na-Salzen. *M.*

Eugène Bloch. Über die kürzlich gewonnenen Gase [2]). — Die meisten der neu dargestellten Gase sind Leiter der Elektrizität und besitzen elektrische Ladungen von verschiedener Größe. Diese Gase besitzen um die elektrisch geladenen Kerne eine zarte Nebelhülle von fester oder fl. Substanz. Wenn leitende Gase mit Wasser geschüttelt werden, kann man leicht zeigen, wie sich die Wassertröpfchen um die leitenden Kerne kondensieren. Die Geschwindigkeiten von H, O und CO_2 in einem Felde von 1 Volt Abfall pro cm sind $^1/_{100}$ mm pro Stunde. Diese Werte wachsen nicht, wenn die Gase ein Trockenmittel passieren. Diese Ionen, welche den neuen Gasen ihre Leitfähigkeit verleihen, ähneln den Emanationen des Phosphors und der Elektrolytgase. *M.*

E. Bichat. Einige neue Beobachtungen mit dem phosphorescierenden Schirm [3]). — Die durch *Ozon* und *fl. Luft* auf den *Schwefelcalcium*schirm ausgeübten Wirkungen regten zu dem Versuche an, ob gewöhnliche, in dünnwandige Glasröhren eingeschlossene Gase ähnliche Erscheinungen zeigten. Diese Vermutung bestätigte sich in der Tat, und zwar besonders für solche Gase, die wie *Ammoniak* unter Volumkontraktion aus ihren Elementen entstehen. Werden die Glasröhren nicht in der Hand, sondern in isolierenden Stativen gehalten, so zeigt sich ein periodisches Schwanken in der Lichtemission des *Schwefelcalciums.* Um die störenden Nebeneinflüsse zu vermeiden, wurden die Glasröhren in 1 m Entfernung vom leuchtenden Schirm hinter einen schmalen Spalt in einer Wand von *Bleiblech* gestellt. Das periodische Leuchten zeigte sich dann auch, wenn ein Luftstrom durch ein Glasrohr hinter dem Spalte vorbeistrich oder wenn die Luft hinter dem *Bleiblech*schirme nur mit der Hand bewegt wurde. Auch die Annäherung fester Körper oder einer Flasche mit einer beliebigen chemischen Substanz hat den gleichen Einfluß. Ausnahmen machen nur Flaschen mit Asbest und Natriumhydroxyd oder Baryumhydroxyd in sehr trockenem Zustande. Inaktiv ist ferner trockenes Chlornatrium, während Jodnatrium und Jodkalium sehr wirksam sind. Auch ein Mensch oder ein Meerschweinchen auf isolierenden Unterlagen rufen periodische Lichtschwankungen des Schirmes hervor. Reines Wasser ist unwirksam; wird aber ein Körnchen *Chlornatrium* hineingeworfen, so tritt während des Auflösungsprozesses periodisches Aufleuchten des Schwefelcalciums auf, das nach vollendeter Lsg. verschwindet. Eine Lsg. von *Chlorwasserstoff* gibt nur zu langsamen Schwankungen Anlaß. Dieselben

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 19—25. — [2]) Compt. rend. **138**, 1599—1600. — [3]) Daselbst, S. 1254—1257.

werden schneller, wenn eine offene Flasche mit *Ammoniak* in die Nähe gebracht wird. Ebenso wie bei den *N-Strahlen* von Blondlot stören *Anaesthetica* hier die Wirkung. Die Strahlung des Meerschweinchens hört bei Einführung von *Chloroformdämpfen* auf, ehe es ein Unbehagen zu empfinden scheint. Bichat erwähnt, daß in allen Fällen die Wirkung durch *Chloroformdämpfe* herabgesetzt wird, also auch bei leblosen Wesen. Einige Stoffe, wie z. B. *Blei*, sind undurchlässig für die Wirkung auf den Schwefelcalciumschirm, während andere, wie *Zink*, sie hindurchlassen. Bichat setzt seine Beobachtungen in Parallele mit der von Blondlot entdeckten N-Strahlung. (Auch in bezug auf Unsicherheit der Beobachtung scheint dies vollauf gerechtfertigt. D. Ref.) *R.*

M. Lambert. Einfluß einiger chemischer und osmotischer Vorgänge auf die Phosphorescenz [1]). — Von Jégou [2]) wurde mitgeteilt, daß eine Einw. auf *phosphorescierende Substanzen* eintritt, wenn eine *Leclanchézelle* in die Nähe gebracht wird, die kurze Zeit vorher geschlossen war. Jégou glaubt den Grund darin zu sehen, daß der Schließungsdraht noch einige Zeit nach der Unterbrechung des Stromes N-Strahlen aussendet. Lambert glaubt den gleichen Effekt bei galvanischen Zellen beobachtet zu haben, die nicht vorher geschlossen waren, in denen sich aber, wie z. B. in der *Bichromatzelle*, auch ohnedies chemische Vorgänge abspielen. Als Grund des Einflusses auf die *phosphorescierenden Stoffe* nimmt er daher nicht den galvanischen Strom selbst, sondern die denselben erzeugenden chemischen Reaktionen an. Auch die *osmotischen* Vorgänge sollen im gleichen Sinne wirksam sein. Lambert hat dies beobachtet, wenn er osmotische Strömungen zwischen zwei Lsgg. von verschiedenen Konzz. durch eine Tonzelle hindurch vor sich gehen ließ, sogar wenn es sich um Lsgg. desselben Stoffes in verschiedener Konz. handelte. Schon die Osmose bei einer 0,7 %igen Lsg. von *Kochsalz* gegen reines Wasser erwies sich aktiv. *R.*

Charles Richet. Wirkung der Strahlen des phosphorescierenden Calciumsulfids auf die Milchsäuregärung [3]). — Da die vom Organismus angeblich ausgesandten N-Strahlen auf die Phosphorescenz von Calciumsulfid einwirken, so muß umgekehrt phosphorescierendes Schwefelcalcium lebende Zellen beeinflussen. Vf. hat die Milchsäuregärung von diesem Gesichtspunkte aus studiert und die gebildete Säure gemessen. Er hing Glasröhren, die mit CaS gefüllt waren, in Milch und beobachtete die Säurezunahme. Es ergab sich, daß anfangs unter dem Einfluß des phosphorescierenden Schwefelcalciums die Acidität schneller zunimmt, nach 6- bis 8 stündiger Gärung jedoch langsamer als in gärender Milch unter normalen Bedingungen. Vf. meint, daß es sich vielleicht um die Wirkung von N-Strahlen handelt. *M.*

K. A. Hofmann u. W. Ducca. Zur Kenntnis der phosphorescierenden Stoffe [4]). — Die Phosphorescenz der Sidotschen Blende wird durch Verunreinigungen des Zinksulfids bedingt. Um eine Blende von stark gelbgrüner Phosphorescenz zu erhalten, haben die Vff. zu einer schwach angesäuerten Lsg. von 20 g reinstem Zinkammoniumsulfat 5 g Kochsalz, 0,2 bis 0,5 g Magnesiumchlorid in 400 ccm H_2O und dann

[1]) Compt. rend. **138**, 626—627. — [2]) Daselbst, S. 491. — [3]) Daselbst, S. 588—590. — [4]) Ber. **37**, 3407—3411.

100 ccm 8%ige Ammoniaklsg. gegeben. Nach 24 Stunden wird mit H_2S gesättigt, abfiltriert und getrocknet. Das Sulfid wird zum Schluß stark geglüht. Dieses Präparat ist empfindlich für Becquerel-, Kathodenstrahlen, Bogenlicht, Auerlicht und Tageslicht. Es übertrifft die Balmainsche Leuchtfarbe bei weitem an Intensität. Es scheint, als ob ein Gehalt von $MgCl_2$ neben Alkalichlorid notwendig ist, wie auch bei der Balmainschen Leuchtfarbe der Alkaligehalt günstig wirkt. *M.*

P. Lenard und V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore [1]. — Bei der Untersuchung der *Phosphorescenzspektra* einer Reihe von Erdalkalisulfiden ergab sich, daß die verschiedenen Farben des *Phosphorescenzlichtes*, welche durch verschiedene Zusätze entstehen, alle aus denselben bestimmten Emissionsbanden zusammengesetzt sind, die dem Metalle des Sulfids zugehören, aber durch die verschiedenen Zusätze mehr oder weniger hervortreten, d. h. mehr oder weniger stark und lange leuchten. Dauer und Stärke des Leuchtens sind jedoch unabhängig voneinander und getrennt veränderlich. Das Abklingen der einzelnen Banden scheint stets nach demselben Gesetz, jedoch mit wechselnder Geschwindigkeit zu erfolgen. Ganz anders verhält es sich mit dem Absinken der Gesamtemission bei den verschiedenen Phosphoren. Hier bietet jeder Fall besondere Eigentümlichkeiten durch die Übereinanderlagerung des Abklingens der einzelnen Banden. Bemerkenswert ist jedoch, daß keiner der Phosphore anfänglich langsamen und schließlich schnelleren Abfall der Intensität zeigt. Es ergab sich ferner, daß erst bei gesonderter Untersuchung der einzelnen Emissionsbanden Aussicht vorhanden ist, einfache Gesetze der Lichtemission der Phosphore zu finden. Als besonders günstig hierzu erwiesen sich diejenigen Phosphore, welche bei Erregung mit Filterultraviolett und bei gewöhnlicher Temperatur schon ohne spektrale Zerlegung ganz oder doch in der Hauptsache nur eine einzige Emissionsbande bieten, wie CaMnNa, CaNiFe, SrZnFe. Das Abklingen jeder Bande erfolgt in demselben Maße von Geschwindigkeit wie das Anklingen. Das Anklingen sehr dauernder Banden kann viele Minuten währen, es erfolgt jedoch um so schneller, je höher die erregende Lichtstärke ist. Im Filterultraviolett von geringer Intensität sieht man Phosphore, deren Emission überwiegend aus Dauerbanden besteht, nur ganz allmählich zum Leuchten kommen und sehr langsam das Maximum der Emission erreichen. Phosphore dagegen, welche starken Anteil von Momentanbanden besitzen, wie CaCuNa, SrCuNa, SrCuLi, sieht man sofort in großer, so gut wie voller Helligkeit aufleuchten. *R.*

P. Lenard und V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore. Einfluß der Temperatur [2]. — Es wurde gefunden, daß jede Phosphorescenzbande ihre besondere spektrale Erregungsverteilung besitzt. Im Gebiete der sichtbaren und ultravioletten Wellen bis 0,0002 mm Länge finden sich im allgemeinen mehrere Maxima und Minima der Erregung für jede Bande. Nur bei wenigen Banden reicht die Erregung weit ins sichtbare Gebiet hinein, und die entsprechenden Phosphore sind dann durch besonders helles Nachleuchten bei Erregung mit Tageslicht ausgezeichnet. Wenn sichtbares Licht erregend wirken soll, muß es dem Energieprinzip

[1]) Ann. Phys. [4] 15, 225—282. — [2]) Daselbst, S. 425—484.

zufolge auch absorbiert werden, was als Eigenfärbung des Phosphors merklich werden kann. In der Tat sind z. B. gelbliche Färbungen vorhanden bei den Wismutphosphoren aller drei Erdalkalien und bei CaNiFe, entsprechend der von den Erregungsverteilungen der Hauptbanden hier verlangten Absorption von Blau und Violett. Diesen Fällen deutlichen Zusammenhangs zwischen Erregungsverteilung und Eigenfarbe stehen allerdings andere Fälle gegenüber, bei welchen anzunehmen sein dürfte, daß auch andere Lichtabsorptionen als die zur Erregung dienenden mitspielen; so geht z. B. die Erregungsverteilung der Hauptbande und von SrZnFe bis ins Blaugrüne, ohne daß dieser Phosphor deutliche Eigenfarbe zeigte. Die Stokessche Regel, daß die Wellen des erregten Lichtes stets länger sein müssen als die des erregenden Lichtes, hat sich bei keiner der 64 untersuchten Banden deutlich verletzt gezeigt. Oft kommen beide Lichtarten einander sehr nahe, manchmal decken sich die Banden teilweise, aber niemals greifen sie übereinander hinaus. Die Banden des Phosphorescenzlichtes sind je nach der Dauer ihres Aufleuchtens Momentanbanden oder Dauerbanden, und zwar bedürfen letztere zur intensiven Erregung ihres Aufleuchtens viel höherer Lichtintensitäten als die Momentanbanden. Doch bewähren die Dauerbanden sich auch trotz ungünstiger Erregung als solche, indem hierdurch nur die Intensität derselben, niemals aber ihr dauerndes Nachleuchten beeinträchtigt wird. Mit steigender Temperatur werden die Momentanbanden in Dauerbanden verwandelt, um weiterhin wieder in Momentanbanden überzugehen. Ein zweites Erscheinen des Dauerzustandes wurde in keinem Falle beobachtet, wohl aber das Ausbleiben des Wechsels, was sich leicht so erklären läßt, daß die Übergangstemperaturen für diese speziellen Fälle außerhalb des beobachteten Temperaturgebietes liegen. Die Übergangstemperaturen sind für jede Bande von unveränderlicher Lage. Sie sind weder abhängig von der Erregungsart, noch von der Metallmenge, noch vom Zusatz des Phosphors. *R.*

P. Lenard und V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore[1]. — Eine Vergleichung der Emissionsspektra der Phosphore läßt gewisse Analogien erkennen, die jedoch nicht leicht zu präzisieren sind. Sie gleichen den chemischen Analogien der zu einzelnen Gruppen gehörenden Metalle. Die Eigenschaften, auf welche hin man verschiedene Emissionen vergleichen kann, sind Lage der Banden im Spektrum, Einfluß der Temperatur, Einfluß der Zusätze, Erregungsverteilung. Es wird auf Grund einer schematischen Zusammenstellung eine Charakterisierung der durch einzelne Metallgruppen bei den Erdalkaliphosphoren erzeugten Phosphorescenzen gegeben, und zwar für die Kupfer-, Mangan- und Wismutgruppe. Die Abstufung der Emission beim Übergang von einem Erdalkali zum anderen ist für die einzelnen Metallgruppen verschieden, im allgemeinen werden die Banden des Ca-Phosphors beim Sr- und Ba-Phosphor nach dem Rot hin verschoben. Bei den letzteren sind dementsprechend auch die Erregungsverteilungen zumeist mehr ins sichtbare Spektrum hineingerückt. Gemeinsame Banden aller Cu-, Sr- oder Ba-Phosphore bestehen nicht, ebensowenig eine gemeinsame

[1]) Ann. Phys. [4] 15, 633—672.

Erregungsverteilung oder auch nur gemeinsame Erregungsmaxima bei Phosphoren eines und desselben Erdalkalis. Man muß danach zugeben, daß sowohl die Emission des Phosphorescenzlichtes, als auch die Absorption des erregenden Lichtes durch die in den Phosphoren befindlichen Metallatome bewirkt wird, womit die Erscheinung im Einklange steht, daß metallfreie Erdalkalisulfide nicht phosphorescieren. Der Zugehörigkeit der Phosphorescenzen zu den Metallatomen entspricht es auch, daß chemisch ähnliche Metalle analoge Phosphorescenzbanden haben. In einem besonderen Kapitel werden ferner beschrieben die Reinigungs- und Präparationsmethoden, die Unterschiede in der Phosphorescenz metallfreier und metallhaltiger Präparate und daraus folgend eine Methode zur chemischen Analyse durch Phosphorescenzbeobachtung. Zum Schluß werden theoretische Vorstellungen zur Erklärung der beobachteteten Tatsachen diskutiert. *R.*

W. P. Jorissen und W. E. Ringer[1]). Bemerkungen zu den Abhandlungen des Herrn H. Grüne[2]) und der Herren K. A. Hofmann und W. Ducca[3]) über phosphorescierendes Zinksulfid. — Aus den genannten Arbeiten geht hervor, daß ganz reines *Zinksulfid* nicht oder wenigstens nur schwach phosphoresciert und daß erst geringe Spuren von fremden Metallen, z. B. *Mangan*, *Magnesium*, kräftige Phosphorescenz hervorrufen, besonders bei Ggw. von etwas *Alkalichlorid*. Ganz analoge Verhältnisse fanden schon Lenard und besonders de Visser[4]) bei den *Erdalkalisulfiden*. De Visser teilt mit, daß *Calciumsulfid* besonders durch eine Beimengung von *Wismut* (2 : 100000) erregt wird, und gibt eine hypothetische Erklärung hierfür. Auch die günstige Einw. des Gehaltes an Alkalichlorid wies de Visser nach und erklärte dies durch einen Einfluß auf die Bildung fester Lsgg. des *Wismuts* im *Calciumsulfid*. *R.*

M. Trautz. Über neue Luminescenzerscheinungen[5]). — Versuche mit Arsentrioxyd führten zu der Frage: Ist das Leuchten der Wachstumsgeschwindigkeit des einzelnen Kristalls oder der Orientierungsgeschwindigkeit eines flüssigen oder glasig erstarrten Tröpfchens zu einem Kristall, jedenfalls aber der in der Zeiteinheit frei werdenden Gesamtenergie annähernd proportional? Hierzu wurde wasserfreies Natriumacetat geschmolzen, etwa 20° über den Smp. erhitzt und dann sorgfältig unterkühlt, worauf Leuchten erfolgte. Kein Leuchten trat auf, wenn die Unterkühlung durch Rühren mit einem infizierten Glasstab vermieden wurde; nur wo eben Erstarrung stattfand, also an den Rändern der Kristallblätter, leuchtete es auf. Kaliumacetat zeigt dieselbe Erscheinung. Der erstarrte Kuchen zeigt relativ wenige, aber große Kristalle, im äquimol. Verhältnis gemischt nur schwaches Leuchten zeigend. Auch NaOH gibt Erstarrungsluminescenz, geringer und als Funken. Da $BaCl_2$ beim Kristallisieren zu leuchten pflegt, wurden weiter geprüft: Chlorate, Bromate und Jodate der Erdalkalimetalle; ein großer Teil zeigt das Leuchten. Über dieses läßt sich allgemein sagen, daß es wahrscheinlich

[1]) Ber. 37, 3983—3985. — [2]) Daselbst, S. 3076. — [3]) Daselbst, S. 3407; dieser JB., S. 155. — [4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 20, 435; 22, 133; JB. f. 1903, S. 115. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 593—597; Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 217—223.

nicht abzuleiten ist von einer Verunreinigung mit einem luminescierenden Stoffe; fraktionierte Auskristallisation ändert nichts an der Intensität; es ist vom Lösungsmittel abhängig (Arsentrioxyd leuchtet nur, wenn es aus salzsaurer, bromwasserstoffsaurer oder schwefelsaurer, nicht aber aus ammoniakalischer Lösung auskristallisiert); es entsteht meist nur dann, wenn das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist; es tritt am stärksten bei mäßiger Übersättigung ein und kann in stark und schwach dissoziierenden Lösungsmitteln auftreten; die Farbe ist weiß, oft grünlich, bei Fluornatrium gelblich, meist sehr blendend; es ist unabhängig vom Material der Gefäße; endlich konnten Lichterscheinungen beim Übergang vom gasförmigen in den festen Zustand bis jetzt nicht völlig sicher nachgewiesen werden. — Nach Vf. und Schorigins Versuchen kann bei genügender Beschleunigung der Rk. eine große Zahl von Rkk. weit unter 500° zum Leuchten gebracht werden. Es leuchten von anorganischen Rkk. vor allem solche, bei denen die Halogene oder Ammoniak beteiligt sind; von organischen die bei Oxydationen oder bei Halogenierung; von aliphatischen Verbb. bei der Oxydation vor allem fettsaure Salze, Fettsäureester, Aldehyde und Amylalkohol; von den aromatischen Acetanilid, Diphenylamin, Tannin, Gallussäure usw. — Ein von Schorigin ausprobiertes Rezept ist: 35 ccm Kaliumcarbonatlsg. (wäss., 50 Proz.), 35 ccm Pyrogallollsg. (wäss., 10 Proz.), 35 ccm Formaldehyd (etwa 35 Proz.), kalt gemischt, dazu: 50 ccm 30%iges H_2O_2, rasch zugefügt: unter starkem Schäumen entsteht ein glühend rötlicher Schein. — Die Lichtintensität erreicht in den besten Fällen die des leuchtenden Phosphors; stark gefärbte Fll. leuchten selten stark. In manchen Fällen durchdringen die Strahlen schwarzes Papier; doch ist lange Expositionszeit nötig. Phosphorescenz wird oft verstärkt. *Z.*

L. A. Tschugajew. Über Triboluminescenz. II. Mitteilung[1]). — Schon vor einigen Jahren untersuchte der Vf.[2]) 510 Substanzen auf Triboluminescenz, d. h. auf die Fähigkeit der Kristalle, beim Reiben, Drücken usw. phosphorescierendes Licht auszusenden. Unter den untersuchten Substanzen erwiesen sich von den organischen 30 Proz. triboluminescierend, von den anorganischen nur $5^1/_2$ Proz. Es wurde festgestellt, daß es bestimmte Gruppen gibt, welche diese Erscheinung begünstigen, aber durchaus nicht immer bedingen („Luminophore"), z. B. OH, CO, doppelt und dreifach gebundener N usw. Dann wurde gefunden, daß, wenn 2 triboluminescierende Stoffe eine racemische Verb. bilden, diese merkwürdigerweise diese Erscheinung nicht zeigt. Die Versuche wurden jetzt weiter ausgedehnt, wobei es aber nicht gelang, eine feste Beziehung zwischen der chemischen Struktur und der Triboluminescenz aufzudecken. Von den untersuchten Aminen zeigten etwa 75 Proz. diese Erscheinung, so daß man den Schluß auf den konstituiven Charakter derselben ziehen könnte, was aber nicht zutrifft, denn oft verhalten sich nahe Homologe oder Isomere gänzlich verschieden; z. B. triboluminesciert $C_6H_5NH_2HCl$, nicht aber das ihm sehr nahe $2(C_6H_5NH_2).HCl$. — Vf. ist der Ansicht, daß wahrscheinlich der Grund der Triboluminescenz in der Elektrisierung der Kristallmoll. besteht, wie es Gesechus für das Leuchten des Staubes, der Quarz-

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1245—1253. — [2]) Ber. **34**, 1821.

teilchen usw. beim Schlage annimmt. Wenn der Grund in der physikalischen Struktur der Kristalle liegt, ist es verständlich, weshalb ein Zusammenhang zwischen chemischer Zus. und Triboluminescenz nicht gefunden werden konnte. *Lw.*

A. Pochettino. Über die Kathodoluminescenz der Kristalle [1]. — Von Maskelyne ist gelegentlich die Beobachtung mitgeteilt, daß die durch Kathodenstrahlen hervorgerufene Lichtemission einiger Kristalle polarisiert ist, und zwar parallel zur Achse größter optischer Elastizität, in anderen Fällen dagegen keine Polarisation auftritt. Pochettino prüfte daraufhin die Kathodoluminescenz einer größeren Anzahl von Kristallen von verschiedenen Systemen. I. *Dimetrisches System:* Phosgenit, Scheelit, Wulfenit, Anatas, Zirkon, Idocras. II. *Rhomboedrisches System:* Calcit, Chabasit. III. *Hexagonales System:* Apatit, Corund. IV. *Trimetrisches System:* Cerussit, Aragonit, Baryt, Anglesit. V. *Monoklines System*: Orthit. Von *isotropen Substanzen*, die künstlich anisotrop gemacht wurden, kamen zur Untersuchung *gepreßtes Glas*, *gebogenes Glas* und *gedehnter Gummi.* Die erhaltenen Resultate waren die folgenden: 1. Die Kathodoluminescenz hat stets eine ganz bestimmte Farbe, die von der natürlichen Färbung des Kristalles unabhängig ist. Sie ist der durch natürliches Licht ausgelösten Fluorescenz bald gleich (Calcit, Apatit), bald ähnlich (Phosgenit, Idocras, Cerussit), bald völlig von derselben verschieden (Aragonit). Die Dauer des Nachleuchtens ist bei den einzelnen Mineralien sehr verschieden, ebenso ist es bald leichter, bald schwerer, dieselbe hervorzurufen. 2. Vollständige Polarisation des emittierten Lichtes wurde niemals beobachtet, bei einigen Mineralen fehlte sie dagegen gänzlich (Orthit, Anglesit, Corund, Chabasit und Calcit). 3. Die Neigung der Fläche gegen die auffallenden Kathodenstrahlen ändert nichts am Charakter der Erscheinung. 4. Die Lage des Polarisationsminimums zur Hauptachse der Symmetrie ist verschieden für die dimetrischen und die hexagonalen Kristalle. Sie ist parallel zur Hauptachse bei Wulfenit, Anatas, Idocras und Apatit, senkrecht dazu bei Phosgenit, Scheelit, Zirkon. 5. Die künstlich hervorgerufene Anisotropie in einem sonst amorphen Körper veranlaßt eine mehr oder minder große partielle Polarisation der Kathodoluminescenz. Die Richtung ist parallel zur Zugrichtung, senkrecht zur Richtung der Kompression. *R.*

L. Puccianti. Über die Fluorescenz des Natriumdampfes [2]. — Zur Untersuchung der *Fluorescenz des Na-Dampfes* wurden evakuierte, etwas Na enthaltende Glasgefäße schwach erwärmt, von einer Seite aus bestrahlt und das entstehende Fluorescenzlicht in dazu senkrechter Richtung konz. und spektroskopisch geprüft. Dabei wurde das Vorkommen der beiden D-Linien im Fluorescenzlicht sichergestellt. Waren aber aus dem erregenden Licht die Strahlen von der Wellenlänge der D-Linien völlig weggenommen (durch Zwischenschaltung einer die D-Linien invertierenden Na-Flamme), so verschwanden auch die entsprechenden Fluorescenzlinien. Die letzteren werden also durch Strahlen genau gleicher Wellenlänge erregt. Auf Grund der Theorie der Resonatoren konnte ein kinematisches Modell der Vibrationen, unter Berück-

[1] Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 301—307. — [2] Daselbst, S. 433—440.

sichtigung von Dämpfung und Zusammenstößen, gegeben werden. Die entwickelten Formeln erklären auch feinere, bei etwas anderer Versuchsanordnung gemachte Beobachtungen. *A.*

H. Kauffmann und A. Beisswenger. Lösungsmittel und Fluorescenz [1]). — Fluorescierende *organische Amine* besitzen die Eigenschaft, je nach der Natur des Lösungsmittels die *Farbe der Fluorescenz* zu wechseln. Besonders tritt diese Erscheinung beim *Dimethylnaphteurhodin* hervor. Hier ist die Fluorescenzfarbe der Lsg. in Ligroin grün, in Chlf. gelb, in Aceton orangegelb, in Methylalkohol rotorange. Ähnlich verhält sich das *Dimethylaminodiphenylchinoxalin* und das *3-Aminophtalimid*. Für letzteres ist z. B. die Fluorescenzfarbe der Lsg. in Bzl. blau, in Chlf. blaugrün, in Methylalkohol hellgrün, in W. gelb. Mehrere hier nicht genannte Lösungsmittel ordnen sich in die Reihen ein, die mit der fortschreitenden Farbänderung ein Anwachsen der D. C. und mithin der dissoziierenden Kraft zeigen. Findet im festen Zustande Fluorescenz statt, so kommt die Farbe der in dissoziierenden Lösungsmitteln beobachteten am nächsten. Dies Resultat erweckte die Vermutung, daß der Fluorescenzwechsel auf eine einfache Dissoziation zurückzuführen sei. Die angestellten Versuche bewiesen aber unzweideutig die Unrichtigkeit dieser Annahme. Ein Zusammenhang mit der D. C. war jedoch unverkennbar, wenn auch die Konstitution der einzelnen Stoffe eine wichtige Rolle daneben zu spielen scheint und Ausnahmen bedingt. Dem Wechsel der Fluorescenzfarbe geht parallel eine Änderung der Farbe der Lsg.; z. B. ist beim *Dimethylnaphteurhodin* die alkoh. Lsg. orange, diejenige in Bzl. gelb, entgegen der Kundtschen Regel. Für ein und denselben Stoff ordnen sich die Lösungsmittel in der gleichen Reihenfolge wie bezüglich des Fluorescenzwechsels. *R.*

F. Kehrmann. Über Fluorescenz [2]). — Mit Bezugnahme auf einige Mitteilungen von H. Kauffmann und A. Beisswenger [3]) erinnert Kehrmann an seine früheren Publikationen [4]) über die Abhängigkeit der Wellenlänge des *Fluorescenzlichtes* von dem mol. Brechungsvermögen des Lösungsmittels. Er fand, daß die erstere sich in dem Maße verkleinert, als sich letzteres vergrößert. Die Versuche von Kauffmann und Beisswenger bestätigen im ganzen die früher von Kehrmann erhaltenen Resultate. Er hält es für unzweifelhaft, daß das Studium des Zusammenhanges zwischen Natur des Lösungsmittels und *Fluorescenzfarbe* des gelösten Stoffes Aufklärungen über die Natur des Fluorescenzphänomens bringen wird, das von der Phosphorescenz scharf unterschieden werden müsse. Der von Kauffmann und Beisswenger ausgesprochenen Ansicht, es sei bewiesen, daß die Erscheinung des Fluorescenzwechsels mit Tautomerie nichts zu tun habe, und daß auch chinoide Umlagerungen daran unbeteiligt seien, glaubt Kehrmann sich nicht ohne Vorbehalt anschließen zu können. Er glaubt, daß doch wohl eine Art von Tautomerie in Frage kommen könne, die durch den Platzwechsel der ortho-chinoiden Bindungen bedingt wird. Auch könnte z. B. beim *Dimethyl-β-naphtylamin* und analogen Sub-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 350—354. — [2]) Ber. 37, 3581—3583. — [3]) Ber. 36, 2494; JB. f. 1903, S. 1391; Ber. 37, 2612; vgl. auch das vorangehende Referat. — [4]) Arch. ph. nat. [4] 9, 84, 291 (1900).

stanzen ein Bindungswechsel eintreten. Allerdings wären dies zugleich Zustandsänderungen im Benzolring, und es dürften wohl gerade diese in erster Linie in Betracht gezogen werden müssen. *R.*

Photochemie. Photographie.

G. Ciamician und P. Silber. Chemische Lichtwirkungen (III. Mitteilung[1]). Die Arbeit faßt zwei früher erschienene Abhandlungen[2]) zusammen, ohne Neues zu bringen. *Si.*

Charles Hutchins Burgess und David Leonard Chapman. Photochemisch aktives Chlor. II. (vorläufige Mitteilung[3]). — Aktives *Chlor* entsteht durch Einw. von Licht oder Wärme auf inaktives Cl. Wenn feuchtes Cl auf 100° erhitzt und auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt wird, so zeigt es sich fast so aktiv wie durch Einw. des Lichtes. Elektrische Entladung, welche das Cl passiert, aktiviert es. Es wurde gezeigt, daß frisch dargestelltes elektrolytisches Chlorknallgas und Cl fast maximal aktiviert sind. Bei der Messung der Aktivität beider Gase muß man sich versichern, daß das in dem Aktinometer enthaltene Cl inaktiv ist. Gewisse Säure- und Salzlsgg. zerstören die Aktivität wirksamer als reines W. Eine aktive Cl-Lsg. kann dargestellt werden, indem man die Fl. in Berührung mit aktivem Cl läßt oder die wäss. Cl-Lsg. erhitzt. Dest. der Lsg. oder Auspumpen des Cl vermindert kaum die Aktivität. Wäss. Lsgg. von Chloriden werden durch O_3 aktiviert. Da der Zustand des feuchten Cl als Ursache der Induktionsperiode erkannt war, wurden Versuche gemacht, zu entscheiden, ob diese Erscheinung von der Bildung einer Verb. Cl_2, H_2O herrührt, welche von H zerstört wird. Vergleichung der Induktionsperiode und der Menge gebildeter HCl nach der Induktionsperiode wurde angestellt, und die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Resultate ergab, daß, wenn obige Annahme richtig ist, wenigstens die Hälfte des Cl in dem Aktinometer in die Verb. Cl_2, H_2O verwandelt sein muß, bevor die Bildung von HCl merklich beginnt, offenbar ein absurdes Resultat. Die Bildungsbedingungen aktiven Cl stimmen genau mit denen, welche notwendig sind für die Substitution von H in den Seitenketten der Benzolverbb. *Ba.*

B. Palmer Caldwell. Notiz über den Buddeeffekt in bezug auf Brom[4]). — In Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Mellor über die Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff unter dem Einfluß der Belichtung gelangt Vf. bei gelegentlichen Untersuchungen mit Brom zu Ergebnissen, die ebenfalls dagegen sprechen, daß die bei Belichtung eintretende Volumvergrößerung — der Buddeeffekt — auf eine Ionisierung der Moleküle zurückzuführen sei. Bei Chlor müßte das Phänomen noch viel stärker hervortreten als beim Brom, was jedoch nicht der Fall ist. Die Annahme Mellors, daß der Buddeeffekt dadurch hervorgerufen wird, daß ein Teil des vom feuchten Chlor absorbierten

---

[1]) Gazz. chim. ital. 34, II, 129—152. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 12, I, 235—242; Ber. 36, 1575—1583 u. 1953; Accad. dei Lincei Rend. [5] 12, II, 528—534; Ber. 36, 4266—4272; vgl. JB. f. 1903, S. 116—117. — [3]) Chem. News 90, 21. — [4]) Amer. Chem. J. 31, 61—63.

Sonnenlichtes sich in Wärme umwandelt, scheint nach Versuchen des Vfs. nicht richtig zu sein, die Temperatursteigerung müßte beim Brom größer sein als beim Chlor, was nicht der Fall ist. *L.*

Berthelot. Chemische Wirkungen des Lichtes. Einwirkung der Salzsäure auf Platin und Gold [1]). — Die edlen Metalle, besonders *Platin* und *Gold*, werden von HCl nur angegriffen, wenn eine sauerstoffhaltige Substanz zugegen ist, die freies Chlor durch Zers. des HCl bilden kann, wie z. B. die Salpetersäure. Der freie Sauerstoff allein ist bekanntlich im allgemeinen unwirksam, unter besonderen Verhältnissen jedoch veranlaßt er ebenfalls eine Angreifbarkeit der Edelmetalle durch Salzsäure. Durch eine Reihe von Parallelversuchen wies Berthelot nach, daß *Gold* und *Platin* durch rauchende HCl selbst bei Ggw. oxydabler Stoffe wie Manganchlorür nicht angegriffen werden, wenn jede Lichtwirkung ausgeschlossen bleibt, daß aber eine merkliche Rk. durch längere Belichtung eintritt. *R.*

K. A. Hofmann und V. Wölfl. Lichtempfindliche Bleisalzlösungen [2]). — Bei Arbeiten über das radioaktive Blei wurde gefunden, daß Lsgg. von Chlorblei in $Na_2S_2O_3$ am Lichte bisweilen schön mennigrote Abscheidungen geben, im diffusen Lichte oder im Dunkeln aber nur schwarzes PbS ausfällen; nur bei Anwesenheit von Chlor-, Brom-, Jod- oder Rhodansalz und nur bei verd. Lsgg. bildeten sich schön gefärbte Niederschläge, aus Halogenbleipolysulfiden bestehend. — Es wurden eine kalt gesättigte wäss. $PbCl_2$-Lsg. von etwa 1 : 100 und eine 4%ige $Na_2S_2O_3$-Lsg. im Verh. 1 : 5 gemischt, die farblose Fl. in den etwa $^1/_2$ cm weiten Zwischenraum zweier ineinander gestellter Bechergläser gebracht, deren Inneres mit Eis gefüllt war. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, zeigte sich bald rötliche Trübung, nach einigen Stunden als roter Überzug haftend. Bei wesentlich höherer Temperatur als 0° wird die Abscheidung dunkler und geht in Schwefelblei über, aber auch dann, wenn das Ganze nachträglich im Dunkeln steht. Mikroskopisch erwies sich diese Abscheidung als einheitlich rot und feinkristallinisch; sie besaß die Zus. $Pb_4S_6Cl_2$. In der Farbe erinnert diese Substanz an die Chlorbleisulfide $PbS . PbCl_2$ und $3PbS . 2PbCl_2$. Das analog entstehende Jodid $Pb_3S_4J_2$ ist weit schöner und beständiger, unter dem Mikroskop kupferrot glänzend. Beim trockenen Erhitzen entweichen Jodblei und Schwefel, Bleisulfid bleibt zurück. Es ist als ein *Jodbleipolysulfid* $J . Pb . S_2 . Pb . S_2 . Pb . J$ aufzufassen; Bestätigung durch Darst. derselben Verb. aus Jodblei und gelber Schwefelammonlsg.; die Analyse dieses Prod. ergab gleiche Resultate. — Licht von kurzer Wellenlänge wirkt auf diese beiden Körper besonders günstig. Es scheint, daß unter dem Einflusse der Lichtschwingungen primär teilweise freie S-Reste aus den Thiosulfat- oder Tetrathionat-Moll. abgespalten werden, die sich sekundär zu Polysulfidgruppen zusammenschließen. *Z.*

R. Luther und F. Weigert. Über umkehrbare photochemische Reaktionen im homogenen System. I. Anthracen und Dianthracen [3]). — Es ist bereits länger bekannt, daß *Anthracen* im Sonnenlicht in ein schwer lösliches Polymerisationsprodukt, das *Dianthracen*, übergeht, das

[1]) Ann. chim. phys. [8] 3, 295—299; Compt. rend. 138, 1297—1299. — [2]) Ber. 37, 249—252. — [3]) Berl. Akad. Ber. 25, 828—839.

einen höheren Smp. besitzt als das *Anthracen*, in höheren Temperaturen aber zurückverwandelt wird. Diese Rückverwandlung läßt sich an den Lsgg. in hochsiedenden Fll. leicht verfolgen, während bei Innehaltung einer gewissen oberen Temperatur auch die Polymerisation durch Belichtung noch merklich schnell fortschreitet. Die Vff. beobachteten die sich einstellenden Gleichgeww. zwischen den beiden Gegenrkk. bei verschiedenen Anfangskonzz. und unter dem Einfluß verschiedener Lichtquellen und fanden die allgemeinen Forderungen der Gleichgewichtslehre gut bestätigt. *R.*

John Sebelien. Über photochemische Messungsmethoden für klimatologische Zwecke[1]). — Von den zur Messung der chemischen Intensität des Lichtes vorgeschlagenen photochemischen Rkk. fanden nur wenige Verwendung für größere Serienmessungen. Mit Roscoes automatischem Registrierapparat, nach Wiesner sehr vereinfacht, und in Verbindung mit dem nach Eder haltbar gemachten Chlorsilberpapier ist zwar die Bestimmung der photochemischen Lichtintensität sehr einfach, doch können auch hiermit nur „Stichproben" gemacht werden. Zur Messung der während eines großen Zeitintervalles wirksamen Lichtmenge sind besser Skalenphotometer oder die verschiedenen lichtempfindlichen Fll. zu verwenden. Als *chemisches Photometer* die Zers. des Chlorwassers im Licht nach Saussure zu benutzen, hatte weniger Erfolg als die Zers. der Oxalate (oxalsaures Eisenoxyd, „photantitypimetrische" Methode von E. Marchand benannt und benutzt). Duclaux verwandte wässerige reine Oxalsäure; diese wird vom Licht unter CO_2-Entw. oxydiert; er findet in dem prozentischen Wegbrennen der Oxalsäure ein Maß für die photochemische Wirkung. Vf. stellte nach dieser Methode eine Reihe von Versuchen an, gelangte aber auch hier wie bei anderen benutzten lichtempfindlichen Lsgg. zu mehr oder weniger großen Unregelmäßigkeiten. Die Empfindlichkeit der verd. Oxalsäurelsg. war viel zu gering. Der hauptsächlich bei der Verbrennung wirkende Strahlenteil dürfte im ultravioletten Teil des Spektrums zu suchen sein; die Oxalsäurelsg. zeigt aber nur sehr unvollständige Absorption gegenüber diesen Strahlen. Die Lichtempfindlichkeit der Oxalsäurelsg. wird durch Ggw. von gewissen Metallsalzen sehr erhöht. Die von Eder benutzte Photometerflüssigkeit ist ein Gemisch von 2 Vol. einer Lsg. von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l W. mit 1 Vol. einer Lsg. von 50 g Sublimat in 1 l W. Hierbei ist wesentlich das ultraviolette Licht wirksam. Vf. führte nach diesem Verfahren 1898 und 1899 tägliche Bestimmungen der Stärke der ultravioletten Strahlung aus. In Einfachheit des Apparates steht diese Methode dem Photantitypimeter von Marchand weit voran; sie hat auch den Vorteil, daß die zu messende Lichtstrahlung vor dem Einfallen auf die lichtempfindliche Substanz nicht durch absorbierende Glasflächen beeinflußt wird. Schwierigkeiten macht die Korrektion für die Temperatur. Doch fand Vf. befriedigende Übereinstimmung zwischen Parallelbestimmungen. Die beobachteten Unregelmäßigkeiten sind durch Unregelmäßigkeiten in der Insolation selbst hervorgerufen. Um diese aufzuheben, wurden die mit der Ederschen Lsg. beschickten Schalen peripherisch auf einer horizontalen

[1]) Chemikerzeit. 28, 1259—1263.

Scheibe angeordnet, die in 1 Minute 16 bis 18 Umdrehungen machte. Sowohl bei bewölktem wie bei klarem Himmel betrugen nunmehr die äußersten Abweichungen vom Mittel nur noch $\pm$ 9 Proz. vom Mittelwerte; es scheint nun die Ursache der mitunter eintretenden Nichtübereinstimmung durch die Rotation umgangen. *Z.*

Karl Schaum. Versuch einer Systematik der Wirkungen chemischer Agenzien auf photographische Schichten [1]). — In die erste der 3 Gruppen: *Chemische Individuen*, *Elektronen*, *Gasionen* schließt Vf. ein die *Reduktions-*, *Oxydations-*, *Fällungs-* und *Lösungsmittel*, ferner *indifferente Stoffe* und *Verunreinigungen gewisser indifferenter Stoffe*. — Stoffe, deren elektrochemisches Potential positiver ist als das des Halogensilbers in der betr. Lsg., wirken in erster Linie auf photographische Schichten ein. „Die Silberkeimtheorie des Entwickelungsvorganges läßt sofort übersehen, warum Reduktionsmittel die photographische Platte entwickelungsfähig machen.“ Zur Gruppe der Oxydationsmittel gehören die Persulfate, das Wasserstoffperoxyd u. a.; möglicherweise wird das Halogensilber oberflächlich in Körper höherer Oxydationsstufe übergeführt (H. Marshall). Zu den Fällungsmitteln sind die Sulfide zu rechnen; diese sind befähigt, das Halogensilber oberflächlich noch schwerer löslich zu machen. Wenn das Halogensilber (teilweise) unter Bildung komplexer Silberionen aufgelöst wird, kann der Entwickler doch bei größerer Zerfallgeschwindigkeit des Komplexes schneller Silber abscheiden als bei reinem Halogensilber. Zu den indifferenten Stoffen sind die Körper zu rechnen, deren etwaige chemische Wirkung auf Halogensilber vorerst unerklärlich ist, so die schwachen Säuren, wie Essig- und Kohlensäure; ferner sehr wenig reaktionsfähige, wie Chlf. Oft beruht die Einw. an sich indifferenter Stoffe auf Beimengungen wirksamer Substanzen, so wahrscheinlich auf der gewisser unedler, nach Russell, Bogojawlenski u. a. photographisch wirksamer Metalle; dann des Äthyläthers, Terpentin- und Lavendelöls, des Methylalkohols. — Zu bemerken ist, daß Halogensilber in photographischen Schichten immer als amorph sich erwies, wodurch es fremde Stoffe unter Bildung fester Lsgg. aufnehmen kann. — Vf. gibt folgende Gleichung für die starke Einw. der *Elektronen* auf photographische Schichten: $Ag^{\cdot} + Br' + \mathfrak{E}' + \mathfrak{G}^{\cdot} \longrightarrow Ag_{met} + Br + \mathfrak{G}$. Zur Erklärung der chemischen Wirksamkeit der Elektronen kommt vielleicht nach E. Bose ihre kinetische Energie in Betracht. — Der Reaktionsmechanismus für die *Gasionen* würde analog obiger Gleichung so lauten: $Ag^{\cdot} + Br' + \mathfrak{G}' + \mathfrak{G}^{\cdot} = Ag_{met} + Br + \mathfrak{G}\mathfrak{G}$. Von der „Haftintensität“, mit der die elektrische Ladung an den Gasionen haftet, wird wesentlich abhängen, ob bestimmte Gasionen zur Erzeugung derartiger elektrochemischer Wirkung befähigt sind. Die experimentelle Prüfung, durch die α-Strahlung des Poloniums das Anion des Kaliumplatinchlorids zu entladen, ergab keine Wirkung. — Das Vorhandensein von Ionen ist am elektrischen Leitungsvermögen des betr. Gases zu erkennen; sie sind auch befähigt, das von R. von Helmholtz entdeckte Dampfstrahlphänomen auszulösen; dieses wird aber auch durch andere Körper und Vorgänge hervorgerufen; Vf. gibt darüber eine Tabelle. — Bei der Untersuchung des Verhaltens der Gasionen müßte ein Gas ge-

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 205—213.

wählt werden, das weder für sich wirkt, noch auch nach der Entladung chemisch mit dem Halogensilber reagierende Ionen bildet; dies ist der Stickstoff. *Z.*

Karl Schaum und Wilhelm Braun. Chemische Wirkungen auf photographische Schichten [1]). — Anschließend an die vorstehend referierte Arbeit geben Vff. die Ergebnisse über das Verhalten einiger besonders untersuchter Stoffe. Sie kommen, im Gegensatz zu den Beobachtungen von L. Graetz, P. Villard und O. Dony-Hénault [2]), zu dem Ergebnis, daß *Ozon* auf Bromsilbergelatine einwirkt, ja, daß auch bindemittelfreie Schichten von Ozon angegriffen werden. — Ozon kann rein chemisch wirken: Bildung eines Silberperoxyds, Oxybromids usw.; die Ozonwirkung kann aber auch eine Ionenwirkung sein: Entladung der Silberionen durch Gasionen usw. Die Hauptwirkung ist eine rein chemische, da nicht nur frisch bereitetes oder zerfallendes Ozon, sondern auch längere Zeit gestandenes starke Wirksamkeit hat. Eine Mitwirkung von Ionen (Elektronen) scheint nach P. Villards Versuchen wahrscheinlich. Mitgeteilte Versuche der Vff. mit Tabelle der Ergebnisse bestätigen die Einw. von Ozon. Die Wirkung des H_2O_2 kann dieselbe wie beim Ozon sein. Die Mitwirkung von Ionen (Elektronen) ist wahrscheinlich (nach Versuchen von L. Graetz [3]). Vfs. Versuche ergaben weit höhere Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine als der bindemittelfreien Schichten; bei langer Exposition sind direkte Schwärzungen und schließlich Umkehr wahrzunehmen. Eigenartig ist der Temperatureinfluß: rasches Steigen und plötzlicher Abfall der Wirkung. — Die Dämpfe von Terpentinöl, Lavendelöl u. ähnl., von Äthyläther und Methylalkohol, ferner Natriumperoxydlsgg. und Ammoniumpersulfatlsgg. wirken kräftig auf die photographische Platte ein; es kann eine rein chemische Wirkung sein: Wirkung des Ozons, des H_2O_2 oder anderer bei langsamer Oxydation entstehender Stoffe; es kann auch eine Ionenwirkung sein: Wirkung der beim Entstehen oder Zerfallen von Ozon auftretenden Ionen (Elektronen), Wirkung der aus H_2O_2 möglicherweise entstehenden Ionen oder der bei langsamer Oxydation auftretenden Ionen. Unwirksam sind Äthylalkohol und Aceton in reinem Zustande auch bei langer, mehrtägiger Einw. Die Wirkung der Fll. und Lsgg., deren „Dämpfe" wirksam sind, ist sehr energisch; dabei treten oft mehrfache Umkehrungen ein. Indifferent sind auch im flüssigen Zustande die Körper, deren Dämpfe unwirksam waren. *Z.*

W. Braun. Über die Natur des latenten Bildes [4]). — Von den zahlreichen Theorien zur Erklärung der Natur des latenten Bildes sind neuerdings diejenigen, welche die Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft annehmen, wieder aufgenommen worden. Versuche des Vfs. ergaben, daß in Sauerstoff ein viel kräftigeres latentes Bild entsteht als in Luft. In Stickstoff belichtete Platten zeigten geringere Einw. als in Luft belichtete; es läßt sich also allgemein sagen: je höher die Konz. des Sauerstoffs, desto kräftiger ist das latente Bild. Das Verhalten der Platte in absolut sauerstofffreier Atmosphäre ist noch zu untersuchen;

---

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 285—290. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 113. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 112. — [4]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 290—292.

eine Aktivierung des Sauerstoffs infolge Ionisation durch das Licht scheint eine wesentliche Rolle zu spielen. Durch Versuch wurde die Einw. des Sauerstoffs festgestellt. Aus einer Bombe in langsamem Strom auf eine photographische Platte aufströmender Sauerstoff ergab nach 8 Minuten beim Entwickeln Silberabscheidung an den getroffenen Stellen; bei längerer Dauer zeigten sich solarisationsähnliche Erscheinungen. Die dem Sauerstoff ausgesetzten Stellen der Platte erhielten Umfärbung und nahmen am Tageslicht rasch das Aussehen des Photobromids an. Sauerstoff wirkt also ganz analog den anderen Oxydationsmitteln. *Z.*

Eugen Englisch. Die zweite Umkehrung des photographischen Bildes [1]). — C. Bennett beschrieb (1878) zuerst diese Umkehrung auf Bromsilbergelatine, dann Janssen, der bei 1 bis 2 Sek. Exposition ein Positiv der Sonne erhielt; er unterscheidet die Zustände: 1. Sonnenbilder so, wie die Sonne im Fernrohr aussieht: normales Negativ; 2. positive Bilder der Landschaft mit natürlicher Schattenverteilung: gewöhnliche Solarisation; 3. Sonne hebt sich hell vom dunklen Himmel ab: mit der zweiten Umkehrung das zweite Negativ; 4. Bilder, die die Sonne wieder dunkel zeigen: also zweites Positiv entstanden. Die beiden letzten Zustände sind bisher wenig bekannt. — Vfs. Aufnahmen der Sonnenbilder waren mit lichtstarken Objektiven gemacht und möglichst kurze Belichtung zur Minderung der erheblichen, die Bildart möglicherweise beeinflussenden Wärmeentw. gewählt. In Benutzung kamen besonders Lumières hochempfindliche Platten und Metol-Hydrochinonentwickler mit Bromkali. Es wird konstatiert, daß die zweite Umkehrung des Sonnenbildes bei jeder Abblendung entsteht; doch steigen mit dieser die Belichtungszeiten unverhältnismäßig an, was die Ungültigkeit des Bunsen-Roscoeschen Gesetzes ergibt. Eine intensivem Sonnenlicht frei ausgesetzte Platte färbt sich braunviolett, von der zweiten Expositionsstunde an sich in der Tiefe nicht mehr ändernd. Die zweite Umkehrung ist meist schon vor halbstündiger Belichtung eingetreten. Um den Himmel auch mit dem Objektiv in zweiter Umkehrung zu erhalten, ist stundenlanges Exponieren nötig, und die Intensität der Sonnenumkehrung wird nie erreicht. Das 2 mal umgekehrte Bild ist stets sichtbar; nach Fixieren (vor Entwickelung) bleibt ein auf gewöhnliches Papier kopierbarer Eindruck; Kollodiumemulsion ist besonders geeignet. Der zumeist aus Silber bestehende feinkörnige Niederschlag ist in Salpetersäure ll., ein (erst mit der Zerstörung der Schichten verschwindendes) sichtbares Bild bleibt zurück, das die Rkk. der Bilder primär fixierter, physikalisch entwickelbarer Platten zeigt. Wird ein Bild mit solarisiertem Himmel, 2 mal umgekehrter Sonne, verzögert entwickelt (unter Zusatz von Acetonbisulfit), so tritt das Sonnenbild sofort hell zurück, es erscheint solarisiert, und der vorher hell und solarisiert kommende Himmel wird zum Teil reduziert; also genaue Umkehrung der Entwickelung. Die bei hellroter Sonne mit voller Öffnung aufgenommenen Bilder zeigen zunächst die Sonnenscheibe hell (vom Positiv gesprochen), dicht an diese angelagert einen tiefschwarzen Kreis, dann eine Zone mäßiger Schwärzung, dann eine dunklere, stärker solari-

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 375—389.

sierte Zone und endlich einen ziemlich hellen breiten Ring, der gewöhnlich 2 mal umgekehrt ist. Vf. deutet die Möglichkeit einer dritten Umkehrung an. Er vervollständigt seine ausführliche Arbeit durch die Wiedergabe von 10 Aufnahmen von 2 mal umgekehrten Sonnenbildern, der Umkehrung der Schwärzungsverteilung, besonderen Solarisationserscheinungen usw. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Zusammensetzung der durch die Salze des Chromsesquioxyds unlöslich gemachten Gelatine und die Theorie der Einwirkung des Lichtes auf mit Metallchromaten vermischte Gelatine [1]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [2]). *Z.*

William J. Russell. Über die Einwirkung von Holz auf die photographische Platte im Dunkeln [3]). — Zur Erzielung guter Bilder ist Kontakt mit der Platte oder nur geringe Entfernung von dieser Bedingung; die Zeitdauer beträgt $^1/_2$ bis 18 Stunden. Vf. fand als *wirksam* das Holz der Fichten (das weiße Holz stets, aber auch öfters die dunkeln Ringe), der Eiche, Buche, Robinie, Kastanie, des Ahorns; sehr wirksam waren die Coniferen, das afrikanische Schwarzholz, Rosenholz, die Kokospalme; wenig wirksam die Esche, Ulme, Roßkastanie, Platane. Beim Lärchenholz sind die dunkeln Ringe wirksam, die lichten unwirksam. Der Luft lange Zeit ausgesetzte Bretter, ferner eine über 100 Jahre alte eichene Büchse, verfaultes Holz und Holz aus Sümpfen zeigten sich immer noch wirksam. — Durch starke Belichtung erfolgt starkes Anwachsen der Wirksamkeit. Wird z. B. ein Teil eines Stückes Tannenholz mit schwarzem Papier oder Stanniol beklebt, 5 bis 10 Minuten vollem Sonnenlicht ausgesetzt, dann mit einer photographischen Platte in Kontakt gebracht, so entsteht ein kräftiges Bild da, wo Licht auf das Holz gefallen war, und ein nur sehr schwaches Bild des bedeckt gewesenen Teiles. — Durch zwischengebrachtes sehr dünnes Glas oder Glimmer wird die Wirkung ganz aufgehoben. Rotes und grünes Glas wirken wie schwarzes Papier oder Stanniol; unter blauem Glas war aber die Wirksamkeit angewachsen wie bei farblosem Glas oder ohne Glas. Vom roten Licht einer Kaliumbichromatlsg. bestrahltes Holz gab ein nur schwaches Bild, vom blauen Licht von Kupferammoniumsulfat resultierte ein kräftiges und von weißem Licht, das durch reines Wasser durchging, ein nur wenig dunkleres Bild. Das Licht einer Bogenlampe, durch rotes Glas etwa $1^1/_2$ Stunden auf Holz strahlend, hatte keine Wirkung, dasselbe nur 1 Stunde durch blaues Glas fallend, ergab ein kräftiges Bild. *Z.*

Edmond van Aubel. Über einige auf die photographische Platte einwirkende Körper [4]). — Eine mit kleinen Kolophoniumstücken bestreute Glasplatte, über welche in geringer Entfernung ein breiter, dünner Kupferstreifen angeordnet ist, wurde mit einer gut in schwarzes Papier verpackten photographischen Platte, Schichtseite dem Kolophonium zugekehrt, bedeckt und das Ganze in einen lichtdichten Behälter, z. B. eine Zinkbüchse, gebracht. Nach 2 Tagen findet man die Platten durch die Strahlen des Kolophoniums angegriffen; sie durchdringen das

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 16—29. — [2]) JB. f. 1903, S. 119. — [3]) Chem. News **90**, 104—106; Lond. R. Soc. Proc. **74**, 131—134. — [4]) Compt. rend. **138**, 961—964.

schwarze Papier, aber nicht das Kupferblatt. — Abietinsäure, Kopal und Mastix wirken in derselben Weise, wenn auch verschieden stark. Durch starke Erwärmung des Kolophoniums oder des Kanadabalsams geht die Wirksamkeit verloren. Zugabe von Wachs verhindert zwar das Rissigwerden der Schicht, aber die Wirkung ist auch stark abgeschwächt. Es besteht Verwandtschaft dieser Körper mit den Terpenen; sie wirken in festem Zustande durch schwarzes Papier hindurch auf die photographische Platte ein. Ein Versuch mit nahezu gesättigter Lsg. von Phenol in absol. A., darüber Kupferstreifen und gut geschützte photographische Platte (Anordnung wie oben beschrieben), zeigt nach 24 Stunden Einw. Es ergibt sich eine Analogie dieser Versuche und Ergebnisse mit denen von W. J. Russell und L. Graetz [1]) über Wasserstoffperoxyd und die Terpentinessenz. *Z.*

Adrien Guébhard. Versuch der Darstellung des Gesetzes der photographischen Entwickelung in Funktion ihrer Dauer [2]). — Da die Schnelligkeit der photographischen Entwickelung die Phasen dieses Phänomens analytisch aufzulösen kaum zuläßt, so konnte allein die Praxis der langsamen Entwickelung für deren systematisches Studium geeignet sein, zu dem Vf. durch zufällige Beobachtung eines Falles totaler Inversion des unterexponierten Bildes, durch langsame Überentwickelung, also lange Dauer derselben, nicht durch verstärktes Bad, gelangte. Zahlreiche Versuche auf Platten, Films und Bromsilbergelatinepapieren mit verschiedenen Emulsionen usw. ergaben, daß die Inversion, meist mit Rötung oder Gelbfärbung der Weißen beginnend, langsam von den am wenigsten angegriffenen Partien auf die am meisten gekommenen Schwärzen sich ausbreitet und durch weiteres Angreifen dieser mit totaler Inversion endigt und im Positiv das Original mit allen seinen Kontrasten wiedergibt, aber abgeschwächt, wie verschleiert, ohne reine Weißen oder Schwärzen. — Vf. illustriert durch Skizze die in dieser Studie beschriebenen Vorgänge; man sieht den Verlauf der Kurven bei Über-, normaler und Unterexposition; man kann weiter sehen, wie das Zusammentreffen zweier Gruppen von Kurven, steigende und fallende, eine Art allgemeiner Verwirrung hervorrufen kann, wo nichts mehr genau sichtbar ist, analog dem „neutralen Zustand von Überexposition", wie von Janssen beschrieben und experimentell in der Praxis der langsamen Entwickelung zu beobachten ist. *Z.*

L. Pfaundler. Über die dunkeln Streifen, welche sich auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckender Spektren zeigen (Zenkersche Streifen [3]). — Die Grundlage dieser Arbeit bilden 2 von R. Neuhauß nach Lippmanns Verfahren hergestellte Platten, welche enthalten: a) 2 verkehrt angeordnete, parallel verlaufende gleich lange Spektren, sich mit der Hälfte ihrer Flächen überdeckend; b) 2 sich rechtwinklig überkreuzende Spektren; in den überdeckten Teilen befindet sich ein System dunkler paralleler, bisher noch nicht untersuchter Streifen, die Vf. Zenkersche Streifen nennt. An der Hand schematischer Zeichnungen zeigt Vf. die Lage der Lichtwellen an irgend einer Stelle des Raumes innerhalb der lichtempfind-

[1]) JB. f. 1903, S. 112. — [2]) Compt. rend. 138, 491—494. — [3]) Ann. Phys. [4] 15, 371—384.

lichen Schicht; er zeigt Punkte, wo das Licht fast ganz aufgehoben, andere, wo es zur doppelten Amplitude verstärkt ist. Die Zenkerschen Streifen zeigen sich nur, wenn das Licht auf die Glasseite der Platte fällt. Vfs. theoretische Folgerungen erweisen sich als in der Tat zutreffend: Das gemeinschaftliche Feld beider Spektren zeigt in der Mitte ein brillantes Indigoblau, durchsetzt von 12 äquidistanten dunkeln Streifen, rasch an Schärfe abnehmend, im äußeren Drittel des Feldes nicht mehr sichtbar. An den Enden der Spektren treten nur die Fraunhoferschen *H*-Linien deutlich auf. Zur Berechnung der Lage der dunkeln Streifen sei für Schichtdicke $\delta = 0{,}01$ mm der Brechungsindex des Eiweißes $r = 1{,}5$ gesetzt. An der Neuhaußschen Platte liegen nun die Zenkerschen Streifen zwischen den Fraunhoferschen Linien *F* und *G*. Rechnerisch wurde der Streifenabstand zu 2,16 mm gefunden, direkte Messung ergab 2,0 mm. Der Abstand der dunkeln Streifen der überkreuzten Spektren wurde zwischen 2,5 und 2,9 gemessen, was mit dem berechneten 2,818 übereinstimmt. — Als Folgerungen für das Problem der Photographie in natürlichen Farben sagt Vf., daß „aus obigem resultiert, daß es zwar theoretisch möglich ist, reine spektrale Farben unter den schon von O. Wiener angegebenen Vorsichtsmaßregeln getreu wiederzugeben; anders geht es mit den Mischfarben, falls dieselben nicht etwa nur subjektiv dadurch zustande kommen, daß objektiv ein feines Mosaik homogener Farben vorhanden ist, das im Auge als Mischfarbe wahrgenommen wird". „Das Auftreten der Zenkerschen Streifen liefert den Beweis, daß es eine ganze Reihe von Farbenpaaren gibt, welche sich beim Lippmannschen Verfahren nicht zu einer korrekten Farbenmischung vereinigen, sondern sich gegenseitig zu Schwarz neutralisieren." *Z.*

A. Miethe. Über Zusatzsensibilisatoren [1]). — Der spektrographische Vergleich von Platten, mit Cyanin in ammoniakalischer Lösung angefärbt, und solchen mit Azalin (Cyanin, Chinolinrot, Ammoniak) gefärbten ergibt für letztere beträchtliche Erhöhung der Empfindlichkeit und starke Verminderung der Neigung zu Schleier- und Fleckenbildung. Ähnlich wirken Eosine bei Ggw. von Cyanin. Wird ein großer Teil des Chinolinrots durch Glycinrot ausgefällt, so wird die starke Schirmwirkung des Chinolinrotzusatzes vermieden. Neuerdings zeigte es sich, daß die Einw. von Eosinen und von Chinolinrot und anderer Farbstoffe als Zusätze bei Sensibilisierungen auch für die Isocyanine von Bedeutung ist. Mit Methylrotnitrat und Chinolinrot angefärbte Platten arbeiten schleierfrei und zeigen vortreffliche Farbenempfindlichkeit und Haltbarkeit. Ähnlich ist die Wirkung beim Äthylrotnitrat, sowie bei Orthochrom und Pinachrom König. Erst durch Chinolinrotzusatz lassen sich andere Cyanine und Isocyanine mit sehr weitgehender Rotsensibilisierung verwenden. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Konstitution der reduzierenden Substanzen, die das latente Bild ohne Alkali entwickeln können [2]). — In Vervollkommnung einer früheren Arbeit stellten

---

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 172—173; vgl. JB. f. 1903, S. 118. — [2]) Monit. scientif. **18**, 341—343; Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 11—16.

sich Vff. die Aufgabe, die Substanzen aufzufinden, die in Natriumsulfitlsg. ohne Alkalizusatz entwickeln können, und die Bedingungen zu prüfen, welche die entwickelnde Funktion erfüllen muß. Besteht letztere nur aus Hydroxylen, so scheint die reduzierende Substanz nur bei Ggw. von Alkali zu wirken (so beim Hydrochinon und Brenzkatechin). Andere Körper aber, deren entwickelnde Funktion 1 oder 2 Amidogruppen enthält, wie z. B. Paramidophenol, Paraphenylendiamin usw., können in wäss. Lsg. mit Natriumsulfit das latente Bild entwickeln. Viel geringer ist die entwickelnde Energie, wenn die Amidogruppe durch einen Säurerest substituiert wird wie beim Glycin. Pyrogallol und Oxyhydrochinon, 2 mal die entwickelnde Funktion enthaltend, wirken in Lsg. mit Natriumsulfit viel schwächer als die Verbb., die sie nur 1 mal, aber mit einer Amidogruppe enthalten. Sind substituierte Amidogruppen gleichzeitig mit den Hydroxylen in einer reduzierenden Verb., 2 mal die entwickelnde Funktion enthaltend, wie Diamidophenol, Diamidoresorcin, Triamidophenol, so erscheint die entwickelnde Kraft größer, als wenn nur 1 entwickelnde Funktion zugegen ist. Verbb. eines Entwicklers vom Phenolcharakter mit einer nicht entwickelnden basischen Substanz, wie Hydrochinon mit Anilin, Toluidin und Chinolin, können nicht ohne Alkali entwickeln; solche vom Amincharakter, wie Paraphenylendiamin, mit einem nicht entwickelnden Körper vom Phenolcharakter entwickeln langsam ohne Alkali, praktisch nicht nutzbar. Aber Verbb. eines Entwicklers mit Phenolcharakter mit einem solchen vom Amincharakter entwickeln ohne Alkali praktisch brauchbar, wenn sie genügend l. sind in den Lsgg. der alkalischen Sulfite. Vff. geben folgende Schlußfolgerungen: Zur Entwickelung des latenten Bildes ohne Alkali in Ggw. eines alkalischen Sulfits genügt es, daß die entwickelnde Substanz eine einzige entwickelnde Funktion enthalte, wenn dieselbe eine Amidogruppe enthält. Die entwickelnde Eigenschaft ist zu schwach, wenn die entwickelnde Substanz nur 1- oder 2 mal die entwickelnde Funktion, aber ohne Amidogruppe, enthält. Die reduzierende Kraft wird aber verstärkt und der Entwickler ist praktisch ohne Alkali brauchbar, wenn die entwickelnde Funktion 2 mal vorhanden ist, wenn diese 2 Amidogruppen enthält, ebenso, wenn die basische Funktion des Entwicklers durch die Hydroxyle einer Verb. von phenolartigem Charakter selbstentwickelungsfähig in salzartige Verb. übergeführt wird. Die salzartigen Verbb. der basischen Funktionen eines Entwicklers mit hydroxylierten Phenolen, nicht selbst entwickelnd, können ohne Alkali praktisch nicht als Entwickler verwendet werden. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über Entwickelung bei Tageslicht [1]). — Nach vielen vergeblichen Versuchen, einen Farbstoff zu finden, der befähigt ist, die aktinischen Strahlen zu absorbieren, die Gelatine nicht dauernd zu färben, ohne Schleier oder Zerstörung des latenten Bildes zu verursachen, fanden Vff. in den Pikraten in Verb. mit Natriumsulfitlsgg. geeignetes Material. Natrium-, Ammonium- und Magnesiumpikrat erwiesen sich am vorteilhaftesten, wovon wiederum dem letztgenannten der Vorzug gegeben wird. Das Magnesiumpikrat

[1]) Monit. scientif. **18**, 351—354; Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 179—184.

wird trocken mit der entsprechenden Menge Natriumsulfit gemischt; mit den meisten Entwicklern geben die besten Resultate Mischungen von 100 Tln. wasserfreien Natriumsulfits mit 50 Tln. Magnesiumpikrat; für andere Entwickler, die hierdurch zu intensiv gefärbt werden, ist das Verhältnis 100 Tle. wasserfreies Natriumsulfit und 15 Tle. Magnesiumpikrat geeigneter. Erstere Mischung nennen Vff. *Chrysosulfit* Nr. 1, die andere Chrysosulfit Nr. 2. Nr. 1 wird mit Metochinon, Hydrochinon, Metol, Pyrogallol, Edinol, Eikonogen, Adurol, Ortol und Brenzkatechin verwendet, Nr. 2 für Diamidophenol, Paramidophenol, Hydramin, Glycin. Sobald die Platte im Bade liegt, kann man bei Licht weiter entwickeln, und zwar in einiger Entfernung von der Lichtquelle. Ohne direktes Sonnenlicht und bei verhängten Fenstern kann unter entsprechender Vorsicht auch im natürlichen Lichte entwickelt werden. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über die Veränderung des Kaliummetabisulfits und des Natriumbisulfits an der Luft[1]). — Die mit festem, wasserfrei kristallisierendem Kaliummetabisulfit angestellten Versuche der Vff. bestätigen die von Namias ausgesprochene Ansicht, daß es sich an trockener oder feuchter Luft nicht erheblich ändert. In Lsg. bei Luftberührung verändert es sich, aber schwächer als entsprechende Lsgg. des Natriumsulfits; auch ist der Einfluß der Konz. der Lsgg. auf ihre Oxydierbarkeit an der Luft viel geringer als beim Natriumsulfit. Versuche mit kristallisiertem Natriumbisulfit zeigen, daß dieses sich zuerst mit schwefliger Säure anreichert, dann solche verliert, geruchlos wird und wahrscheinlich in wasserfreies Natriumsulfit übergeht; sehr feuchte Luft wirkt schneller ein. Kaliummetabisulfit scheint etwas oxydabler zu sein. Für die Herstellung der Entwickler sollte nach Vff. besser das wasserfreie Natriumsulfit statt der anderen Verbb. der schwefligen Säure verwendet und vom praktischen Gebrauch des Kaliummetabisulfits an Stelle von wasserfreiem Natriumsulfit abgesehen werden, da dessen verd. Lsgg. im Augenblick der Entwickelung einen ergänzenden, genau berechneten Zusatz von Alkali erfordern. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Einfluß der Natur der Entwickler auf die Größe des Korns des reduzierten Silbers[2]). — Bromsilberplatten Lumière von derselben Korngröße des Bromsilbers wurden unter genau gleichen Bedingungen in den gebräuchlichsten Entwicklern, ferner mit p-Phenylendiamin und o-Amidophenol bei derselben Temperatur (20°) und geregelter Dauer entwickelt, von jeder ein kleiner Teil mit heißem W. losgelöst, jeweils ein mikroskopisches Präparat gemacht und dieses photographiert, in allen Fällen wurde dieselbe Vergrößerung angewandt; durch Vergleich ergab sich, daß die Größe des reduzierten Silberkorns für alle Reduktionsmittel dieselbe war; daß ferner die sich auf die Wirkung des p-Phenylendiamins oder des o-Amidophenols mit alkalischem Sulfit gründenden Entwickler ein sehr durchsichtiges reduziertes Silber von charakteristischer Farbe und viel feinerem Korn als das von den anderen Entwicklern hervorgerufene geben. Verwendung der Entwickler in verschiedener Verdünnung und weitere Behandlung der Platten usw. genau wie oben ergab, daß auch hier die Größe der

---

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 252—256. — [2]) Daselbst, S. 256—263.

Silberkörner genau dieselbe ist; nur bei der Standentwickelung (Metochinon und Diamidophenol) erwies sich das Korn um ein weniges kleiner. Auch bei verschiedenen Temperaturen (geprüft wurde bei 5, 15, 25 und 35°) war kein merklicher Unterschied in der Korngröße des reduzierten Silbers zu finden. Fügt man dem p-Phenylendiaminentwickler mit Natriumsulfit alkalisches Carbonat zu, so zeigt die mikrophotographische Prüfung der so entwickelten Bilder ein Anwachsen der Korngröße mit Steigerung des Alkalicarbonats bis zum normalen Gehalt. Weitere Versuche scheinen zu zeigen, daß nach Abney in einem überexponierten Negativ das Korn des reduzierten Silbers etwas kleiner ist als in einem normal exponierten, und daß eine schwache Größenzunahme des Korns eintritt, wenn der Entwickler erhebliche Mengen von alkalischem Bromid enthält. *Z.*

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Über einen photographischen Entwickelungsprozeß, der feinkörnige Bilder ergibt[1]). — Zur Herstellung von Silberbildern mit Feinkorn ist langsame Entwickelung (durch Verzögerer oder geeignete Verdünnung) und Zusatz (in nicht zu großer Menge) eines Lösungsmittels für Bromsilber Bedingung; am besten eignet sich Chlorammonium. Hierbei entsteht gleichzeitig chemische und physikalische Entwickelung. Das Aussehen dieser Bilder ist wie das von Kollodiumbildern. p-Phenylendiamin und o-Amidophenol geben Feinkornbilder auch ohne Verzögerungsmittel und bessere Resultate wie alle anderen Entwickler und sind schon durch ihre gleichzeitig schwach reduzierenden und Bromsilber lösenden Eigenschaften besonders hierfür geeignet. *Z.*

C. E. K. Mees und S. E. Sheppard. Die chemischen Reaktionen im Hydrochinonentwickler[2]). — Andresen wies nach, daß beim Entwickelungsprozeß mit organischen Reduktionsmitteln zugesetztes Sulfit direkt am Reduktionsprozeß sich beteiligt. Versuche der Vff. bestätigten Friedländers Resultat mit Hydrochinonpottascheentwickler und Chinonzusatz; sie kommen zu folgenden Ergebnissen: 1. Die Entwickelung mit Hydrochinon ist eine umkehrbare Rk.: Platten gemessener Dichte wurden in mit Chinon gesättigte $^1/_5$-Normalbromkaliumlsg. eingebracht; die Lsg. bleichte das Silber vollkommen; die Gelatine war tiefrot gefärbt, aber vollkommen durchsichtig. Die Hydrochinonpottaschelsg. war durch Luftoxydation rotbraun gefärbt. 2. Freie Pottasche bzw. freie Hydroxylionen zerstören das Gleichgewicht in 1. vollkommen. Mit einem Entwickler von der Zus. 1,1 g $C_6H_4(OH)_2$, 2,5 g KOH, 1,0 ccm 2n-KBr, 100 ccm H_2O wurden 2 gleichzeitig belichtete Platten entwickelt derart, daß dem Entwickler für die zweite Platte auf 50 ccm Lsg. 25 ccm gesättigte Chinonlsg. zugegeben wurden; nach Fixieren und Auswaschen zeigte sich die mit Chinonzusatz entwickelte Platte als die etwas dichtere. KOH-Zusatz zu gesättigter Chinonlsg. bewirkt energische Entwickelung. Die Ggw. von H_2O_2 wurde durch besondere Prüfung nachgewiesen. 3. Das Gleichgewicht im Entwickler wird durch Sulfit zerstört: Werden Na_2SO_3 und KOH zusammen dem Chinon zugefügt,

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 358—360; Monit. scientif. [4] 18, 831—832. — [2]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 5—11.

so erfolgt kräftige Entwickelung, der Chinongeruch verschwindet ganz. Das Chinon wird durch Sulfit zu Hydrochinon reduziert, während das Sulfit sich zu Dithionat oxydiert. Hiernach erscheint Andresens Ansicht über die Sulfitrk. unrichtig. Vff. führen aus, daß diese Chinonrkk. auf den Prozeß der organischen Entwickelung, die Autoxydation von Phenolaten und die konservierende und der Färbung vorbeugende Wirkung des Sulfits von großer Bedeutung sind. Bezüglich letzterer erscheint es wahrscheinlich, daß Körper einer chinoiden Struktur, die Färbung verursachen, reduziert werden und so die Färbung verhindert wird. *Z.*

Wilhelm Vaubel. Die Eigenschaften des Pyrogallolentwicklers und eine Ursache der Schleierbildung durch diesen [1]. — Die schon durch O-Aufnahme aus der Luft erfolgende Oxydation des Pyrogallols wird, wie bekannt, beschleunigt durch Alkalien. Die O-Aufnahme geschieht am schnellsten bei Anwendung einer Kalilauge von 1,050 D. oder einer Natronlauge 1,03 D. = etwa 3 Proz. Vfs. Untersuchungen ergaben, daß auch die Größe der O-Aufnahme von der Konz. der Alkalilsgg. abhängt; sie ist am größten bei Verwendung einer Natronlauge von 0,5 bis 2,3 Proz.; bei höherer Konz. wird die O-Aufnahme geringer. Daß verschiedene Oxydationsprodd. des Pyrogallols entstehen müssen, beweisen die Arbeiten von Berthelot, Harries und Vf. Vf. suchte speziell den Charakter der Oxydationsprodd. bei Anwendung stärkerer Natronlauge, bei der nur 2 Atome O verbraucht werden für 1 Grammol. Pyrogallol, festzustellen und kam zu der Formel $C_{20}H_{18}O_{10}$ (einem Hydrat des Purpurogallins entsprechend $C_{20}H_{16}O_9 + H_2O$). *Schleierbildung* ist meist auf die Bildung größerer oder geringerer Mengen von in Alkalien unl. Oxydationsprodd. zurückzuführen; sie kann durch Zusatz von Natriumsulfit nahezu völlig vermieden werden. Valentas Vorschrift für einen Pyrogallolentwickler ist hierzu sehr geeignet. *Z.*

Leo Backeland. Über die tonende Wirkung einer Mischung aus Natriumthiosulfat und Alaun [2]. — Alaun mit Thiosulfat, kalt gemischt, tritt zunächst in Doppelzersetzung ein unter Bildung von Natriumsulfat und Aluminiumthiosulfat, welch letzteres sich in Aluminiumsulfat und W. wieder auflöst. Der entstehende H_2S kann auf einen Überschuß von Natriumthiosulfat einwirken, und viele Nebenrkk. können wegen der sauren Rk. eintreten, sie können Thioschwefelsäure frei machen, die sich sofort selbst zersetzt unter Bildung von SO_2, diese kann auf H_2S wirken und Pentathionsäure und Schwefel erzeugen. Die Niederschlagsbildung dauert monatelang an; Beschleunigung tritt ein durch Erwärmung; der so erhaltene Niederschlag ist Aluminiumhydroxyd und Schwefel. Das praktisch brauchbare Bad von 200 g Alaun, 1000 g Natriumthiosulfat und 5000 ccm Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur angesetzt, gibt nach einer Woche einen Niederschlag, der aus etwa $17^1/_2$ Proz. Al_2O_3 und $60^1/_3$ Proz. S besteht; nach weiteren 6 Wochen zeigt er etwa 1 Proz. Al_2O_3 und $95^1/_3$ Proz. S. Der Unterschied des chemischen Verhaltens des durch Entwickelung und des beim Auskopierprozeß erhaltenen Silberbildes wird dargelegt; letzteres ist sehr

---

[1] Chemikerzeit. 28, 213, 232—234. — [2] Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 246—252.

wenig widerstandsfähig, Wasser und Luft vermögen es anzugreifen, durch zu langes Waschen kann Ausbleichen erfolgen; durch Schwefelung wird es noch weniger widerstandsfähig. Vf. fand, daß die Tonung um so leichter vor sich geht, je kleiner die Silberpartikel sind; ebenso tonen auf zentrifugiertem Bromsilber hergestellte Drucke nicht so gut wie die auf Waschemulsionen. Ein Beispiel für obiges sind die Gaslichtentwickelungspapiere (Veloxpapiere), deren Bilder in Thiosulfat und Alaun schneller tonen als Bromsilberpapiere; das beste derselben enthält neben sehr kleinen Chlorsilberteilchen viel ungefälltes „kolloidales" Chlorsilber. Der Entwickler wird also das Silber in äußerst feinen Teilchen ausfällen. Durch Verlängerung der Belichtungszeit und Abschwächen des Entwicklers kann man Töne vom hellsten Gelb oder Rot zu Blau oder Purpur erhalten; diese Bilder sind aber sehr unbeständig und der Einw. von Reagenzien sehr unterworfen, daher auch die leichte Tonung in Alaun-Thiosulfatbädern. Als beste Badtemperatur hat sich die von 32° erwiesen. Ist zuviel Silber im Natronbade aufgelöst, dann nimmt die Gelatineschicht der Bilder von einem Körper auf, den Vf. „absorbiertes Silber" nennt, der aber gänzlich verschieden und unabhängig von dem metallischen Silber im Bilde ist. Es kann weder durch Waschen noch durch besonderes Fixieren entfernt werden. Sein Nachweis gelingt durch Berühren der Weißen des Bildes mit Schwefelammonium. Die hierdurch erfolgte Schwärzung gibt einen Fingerzeig künftiger Veränderung des Bildes durch Einw. der Schwefelverbb. der Luft. *Z.*

R. Namias. Über die chemischen Reaktionen in dem bleisalzhaltigen Tonfixierbad[1]). — Vf. hat entgegen anderen Beobachtungen (so Lumière und Seyewetz) in mit Bleisalz getonten Papieren stets Blei gefunden durch Behandlung der Asche des Papiers mit kochender Salzsäure. Somit beteiligt sich Schwefelblei am Tonungsprozeß. Eine Mischung von Bleisalz und Natriumthiosulfat scheidet Schwefelblei ab: $PbS_2O_3 = PbS + SO_3$, weiter reagiert: $Na_2S_2O_3 + SO_3 = Na_2SO_4 + SO_2 + S$, und die Endrk., wenn das Bad mit dem Silber des Bildes in Berührung kommt, läßt sich so ausdrücken: $PbS_2O_3 + Na_2S_2O_3 + Ag_2 = PbS + Ag_2S + Na_2SO_4 + SO_2$. Vf. glaubt, daß die Ggw. von PbS die Bildung von Schwefelgold im Bilde zu erleichtern vermag. Bei Ggw. von genügend viel Goldsalz und ausreichender Tonungsdauer ist nur eine minimale Menge von Blei im getonten Bilde zu konstatieren, da der größte Teil des PbS durch Gold oder Schwefelgold ersetzt ist. *Z.*

Joh. Pinnow. Über die Reaktion zwischen Thiosulfat und Persulfat[2]). — Das von Lumière und Seyewetz zur schnellen und sicheren Beseitigung des Thiosulfats aus photogr. Platten und Papieren vorgeschlagene Persulfat des Handels enthält viel Kaliumpersulfat, wenig Ammoniumcarbonat oder -percarbonat, vielleicht auch Kaliumammoniumpersulfat. Über die Wirkungsweise haben Versuche des Vfs. folgendes ergeben: 1. Thiosulfat wird von Persulfat in neutraler Lsg. oxydiert zu Tetrathionat; daneben entstehen geringe Mengen Sulfat. 2. Die Rk. verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit; sie ist monomol. in

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 29—31. — [2]) Daselbst, S. 195—205.

bezug auf Persulfat und unabhängig von der Konz. des Thiosulfats. Das Persulfat zerfällt vermutlich in Sulfat und das Salz der Caroschen Säure (H_2SO_5), welche das Thiosulfat rapid in Tetrathionat verwandelt. 3. Zugabe von Ammoniak beschleunigt die Rk. und begünstigt die weitergehende Oxydation (zu Sulfat?), ohne daß diese durch größere Mengen Ammoniak über eine gewisse Grenze gesteigert würde. Vf. gibt eine ausführliche Versuchsanordnung (es mußte in alkalischen Lsgg. gearbeitet und saure Rk. vermieden werden, was durch wenig Magnesiumcarbonat erreicht wurde) und eine Reihe von Versuchstabellen und Erläuterungen. *Z.*

Leo Backeland. Zentrifugiertes Bromsilber für Bromsilberemulsionen[1]). — Vf. ist Fürsprecher für die Zentrifuge zur Trennung des Bromsilbers von der Gelatineemulsion. Er gibt eingehende Erläuterungen aus der Praxis, betont die Notwendigkeit vollkommener Maschinen, deren Geschwindigkeit dieselbe sein muß; auch die Temperatur muß dieselbe sein (wegen der Reifung); für die Ver. Staaten haben sich 30 bis 35° als Arbeitstemperatur praktisch erwiesen. Der Zufluß der Emulsion muß auf gleiche Geschwindigkeit geregelt werden. Statt einer versilberten Bronzetrommel ist es richtiger, eine rein silberne oder eine mit reinem Silberblatt ausgelegte Bronzetrommel zu verwenden. Vf. gibt Anleitung über die Beurteilung des Zustandes des getrennten Bromsilbers in der Trommel, über die Waschung des Bromsilberniederschlages und dessen Entfernung aus der Trommel, erläutert die Aufbewahrung (unter Kühlung und Feuchthalten der Masse) des abgesonderten Bromsilbers, wodurch eine Auswahl verschieden gereifter Bromsilbersorten fertig zum Gebrauch gehalten wird. Die Haltbarkeit war bei einzelnen Proben bis zu 2 Jahren, wobei als einzige Veränderung eine kleine Zunahme der Empfindlichkeit und ein kleiner Verlust an Dichte konstatiert wurde. Das für Bromsilberpapier verwendete Bromsilber war nach 3 und 4 Monaten noch kaum merklich verändert. Weiter wird das Wiedereinlagern des zentrifugierten Bromsilbers in Gelatine ausführlich beschrieben. Da zentrifugierte Bromsilberemulsionen stets dieselbe chemische Zus. haben, so bekommen damit hergestellte Papiere, Platten und Films im allgemeinen größere Haltbarkeit als die mit nur gewaschenen Emulsionen überzogenen; auch erstarrt eine zentrifugierte Emulsion unter sonst gleichen Umständen leichter als eine gewaschene und hebt den Einfluß der Qualität des beim Waschprozeß verwendeten W. auf. *Z.*

Elektro- und Photochemische Industrie G. m. b. H. in Berlin. Verfahren zur Herstellung von lichtempfindlicher Halogensilbergelatine. [D. R.-P. Nr. 147876][2]). — In W. gequollene Gelatine wird zunächst mit einer alkoh. Cadmiumbromidlsg. und hierauf mit einer alkoh. wäss. Silbernitratlsg. versetzt. Hierdurch scheidet sich die Emulsion als feines sandiges Pulver ab. *Oett.*

Otto N. Witt in Berlin. Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhaloidgelatineemulsionen. [D. R.-P. Nr. 151752][3]). — Den photographischen Silberhaloidgelatineemulsionen wird Pyridin zugesetzt. *Oett.*

---

[1]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 174—179; Monit. scientif. [4] 18, 362—365. — [2]) Patentbl. 25, 220. — [3]) Daselbst, S. 959.

K. Demeler. Über einige weniger gebräuchliche photographische Druckverfahren, z. B. Gummi- und Pigmentdruck, Ozotypie, Kallitypie, Katatypie usw.[1]). — 1. Gummidruck: Kalium- oder Ammoniumdichromat wird bei Ggw. von organischen Substanzen, wie Gummi oder Gelatine, am Licht zu Chromat, freiem Sauerstoff und chromsaurem Chromoxyd reduziert; letzteres geht mit Gummi eine in H_2O unlösliche Verb. ein. 2. Der Pigment- oder Kohledruck hat seinen Hauptwert als Übertragungsverfahren. 3. Ozotypie: eine Abart des Pigmentdruckes, beruht auf der Lichtempfindlichkeit des Bichromats bei Ggw. von organischen Substanzen; gewöhnliches gelatiniertes Papier wird mit Lsgg. von Kaliumdichromat und Mangansulfat sensibilisiert. Nach Auswaschen der Kopie erfolgt ein Säurebad (sehr verd. Lsg. von Essigsäure mit Hydrochinon oder H_2SO_4 mit $FeSO_4$) zur Überführung des Chromoxyds in l. Form. Mit Pigmentpapier zusammengebracht, verbindet sich das Chromsalz mit der Gelatine, diese unl. machend. Durch Waschen mit warmem W. entsteht das Bild. 4. Anilindruck: ein Lichtpausverfahren mit Chromaten und Anilin; sensibilisiert wird mit Lsg. von Kalium- oder Ammoniumdichromat und Schwefelsäure oder Phosphorsäure. 5. Einstaubverfahren: Dichromat oxydiert unter Lichteinfluß organische Körper wie Gummi, Gelatine, Dextrin, Honig usw. und zerstört deren Klebkraft. Fein gepulverter Farbstoff bleibt nur an den nicht belichteten Stellen hängen; aus Negativ wird wieder Negativ, aber seitenverkehrt. 6. Platinotypie: auf der Reduktion des Ferrioxalats durch Licht und der Eigenschaft des gebildeten Ferrooxalats beruhend, aus Platinlsgg. metallisches Platin niederzuschlagen. 7. Kallitypie: im Prinzip dem Platinverfahren analog; zum Entwickeln dient eine Silberlsg. 8. Carterprozeß: für Bilder auf Stoffe geeignet; dieser wird mit Lsgg. von citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferricyankalium imprägniert; durch Belichtung blaues Bild (Turnbulls Blau); nach Auswaschen mit verd. Natronhydrat zu behandeln. 9. Primulin- und Feerprozeß: auf die Zers. gewisser Diazoverbb. sich gründend. Einwirkende Phenole oder Amine bilden mit den unveränderten Diazoverbb. den entsprechenden Farbstoff, aus Negativ wird wieder Negativ, während beim Feerdruck (Imprägnieren des Stoffes mit Lösung eines diazosulfosauren Salzes und einem Phenolat und Ätzkali) das Bild in angesäuertem W. fertig entwickelt wird; aus Negativ wird ein Positiv. 10. Katatypie[2]): Durch fein verteilte Metalle oder Metalloxyde wird H_2O_2 katalysiert. Übergießt man ein Platinnegativ mit ätherischer H_2O_2-Lsg., so bleibt es an den platinfreien Stellen unverändert (unsichtbares Bild aus H_2O_2). Übertragung durch Zusammenpressen mit Papier und Sichtbarmachen durch die oxydierende Wirkung des H_2O_2 oder durch Eintauchen in Ferrosalzlsg. Mit einer mit Ammoniak versetzten Manganlsg. entsteht ein braunes Bild; ammoniakalische Silberlsg. erzeugt ein dunkles Silberbild. Ganz besonders eignet sich die Katatypie zur Herstellung von Gummidrucken. *Z.*

R. W. Wood. Über ein neues Verfahren der Dreifarbenphotographie[3]). — In bekannter Weise werden durch Farbenfilter 3 Negative hergestellt. Die hieraus erzielten Positive werden nach Vfs. Methode

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 849—854. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 112. — [3]) Compt. rend. 138, 1694—1695.

im Dunkelzimmer auf ein und dieselbe mit einer dünnen Schicht chromierter Gelatine überzogene empfindliche Platte projiziert, und zwar so, daß sie sich genau decken. Drei vorher hergestellte entsprechende Beugungsgitter aus Glas legt man während des Kopierens der 3 Positive nacheinander auf die Platte; dieselben wirken überall da auf die Oberfläche der Platte ein, wo die Positive Transparenz zeigen. Das 3fache Bild wird mit heißem W. entwickelt und getrocknet; man betrachtet es im dunkeln Raume bei nur schwacher Beleuchtung durch fernen Gasbrenner in der Durchsicht mit Hilfe einer Sammellinse, in deren Brennpunkt das Auge des Beobachters kommen muß; man verschiebt langsam das ganze System, bis man die Farben wahrnimmt. Die 3 Netze sind so hergestellt, daß Rot, Grün und Blau in derselben Richtung abgelenkt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist leichte Herstellung von Reproduktionen mit dem einmal erhaltenen Positiv durch Kopieren auf eine Chromgelatineschicht. *Z.*

Ernst König. Über die Lichtempfindlichkeit der Leukobasen organischer Farbstoffe und ihre Anwendung zur Herstellung photographischer Bilder[1]). — Mit Gelatine oder Acetylhydrocellulose zusammengebrachte Leukobasen geben ein ungenügendes Resultat, besser mit Kollodium; dieses ist aber nicht bloß Bildträger, vielmehr werden die Leukobasen am Lichte auf Kosten der NO_3-Gruppen der Nitrocellulose oxydiert. Ähnlich wirken auch sämtliche NO_3-Ester; unwirksam sind die NO_2-Ester und die isomeren Nitrokörper der aliphatischen und aromatischen Reihe, ebenso die anorganischen Nitrate. — Sehr lichtempfindlich sind die Chinolin und seine Homologen enthaltenden Schichten, ferner die Mischungen der Leukobasen mit den NO_3-Estern des Glycerins, der Glucose und des Mannits. Sehr gesteigert wird die Lichtempfindlichkeit der Mischungen von Leukobase und Nitrocellulose durch Nitromannit. Aber auch Körper, die nicht im gewöhnlichen Sinne Leukobasen sind, werden bei Ggw. der NO_3-Ester am Lichte zu Farbstoffen oxydiert, so das p-Amidodiphenylamin. Blaue Bilder werden z. B. erhalten mit Hilfe des o-Chlortetraäthyldiamidotriphenylmethans, grüne mit Leukomalachitgrün, rote mit p-Leukanilin oder Leukorhodamin, violette mit Hexamethylparaleukanilin, gelbe mit Leukofluoresceïn und Leukoflavanilin. — Als bestes Fixierungsmittel erwies sich die Monochloressigsäure. Bei den meisten Leukobasen tritt ein Färbungsmaximum bei Bestrahlung mit komplementär gefärbtem Licht auf, wie schon Gros feststellte. Beim Belichten unter Farbfiltern zeigte sich nun ein Maximum unter dem komplementär gefärbten Filter, unter dem gleich gefärbten ein Intensitätsminimum. Das Licht beschleunigt nur die Wirkungen, da auch im Dunkeln Einw. auftritt. — Als Anwendung auf die Dreifarbenphotographie wird ein Blatt Papier mit dem Blaukollodium übergossen, unter entsprechendem Teilnegativ exponiert, nach Fixieren in 10 $^0/_0$ iger Chloressigsäurelsg. gewässert, mit dünner gehärteter Gelatineschicht überzogen, nach Trocknen mit Rohkollodium übergossen, das entsprechende Teilnegativ in richtiger Deckung mit dem Blaubilde aufgelegt usw. *Z.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1633—1636.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz. Eine neue Methode zur Gewinnung farbiger Photographien [1]). — Eine Glasplatte wird mit einer gleichmäßigen, sehr dünnen Schicht mikroskopisch kleiner Teilchen — Kartoffelstärkekörnchen von 15 bis 20 Tausendstel mm im Durchmesser — bestreut, nachdem diese aus 3 Tln., die für sich orange, grün und violett gefärbt sind, gemischt und innig verrieben waren. Ein solches Gemisch darf keinen irgendwie hervortretenden Farbenton mehr zeigen und stellt für durchfallende Lichtstrahlen ein Gitter dar, das selektiv absorbierende Wirkung besitzt. Rote Lichtstrahlen werden z. B. von den grünen Körnchen absorbiert, während die orange und violett gefärbten diese durchlassen. Wird daher die dünne Körnchenschicht mit Bromsilbergelatine überzogen und die Platte von der Rückseite exponiert, so daß das einfallende Licht das Körnchengitter passieren muß, so entsteht nach Entwickelung und Fixierung ein Bild in den Komplementärfarben des Originals auf der Platte. Statt zu fixieren, kann man auch das Bild umkehren und so direkt ein Positiv in den Originalfarben erhalten. Die komplementärfarbenen Negative liefern bei Abzug auf ebenso hergestellte Gitterplatten gleichfalls naturgetreue Wiedergaben. Die Vff. hatten bei der Herstellung der Platten zunächst ganz beträchtliche technische Schwierigkeiten zu überwinden; doch ist es schließlich gelungen, brauchbare Platten zu erhalten. Dieselben beanspruchen nur eine längere Expositionsdauer, sonst weicht ihre Behandlungsweise nicht nennenswert von der bei der gewöhnlichen Photographie üblichen ab. *Si.*

Neue Photographische Gesellschaft, Akt-Ges. in Berlin-Steglitz. Verfahren zur Verhütung des Mattwerdens von lichtempfindlichen glänzenden Geweben in photographischen Bädern. [D. R.-P. Nr. 154101] [2]). — Man überzieht die Gewebe vor dem Aufbringen der lichtempfindlichen Schicht mit Kollodium. *Sd.*

Radioaktive Substanzen.

Frau Curie. Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Übersetzt und mit Literatur-Ergänzungen versehen von W. Kaufmann [3]). — Die „Untersuchungen über die *radioaktiven Substanzen*" sind im wesentlichen eine Übersetzung der Dissertation der Frau Curie und bilden das 1. Heft der bereits an anderer Stelle [4]) erwähnten Monographiensammlung „Die Wissenschaft". Bei dem aktuellen Interesse, welches die Radiumforschung besitzt, wird die vorliegende Schrift zweifellos die weiteste Beachtung finden, und man kann es dem Übersetzer Dank wissen, daß er dem deutschen Publikum nicht nur die Kenntnisnahme der wichtigen Abhandlung der Verfasserin wesentlich erleichtert, sondern diese auch durch Zusätze, Anmerkungen und vor allem durch ein eingehendes Literaturverzeichnis ergänzt hat, so daß dadurch dem Stande der Forschung bis zur Erscheinungszeit der Über-

[1]) Monit. scientif. [4] 18, 832—833. — [2]) Patentbl. 25, 1486. — [3]) Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 1. Gr. 8°. VIII u. 132 Seiten. Mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [4]) Vgl. diesen JB., S. 149.

setzung (Oktober 1903) Rechnung getragen ist. Nach dem Gesagten bedarf das Buch keiner besonderen Empfehlung, und es mag eine kurze Inhaltsangabe genügen. Die Darst. beginnt mit der Beschreibung der Messung der Strahlungsintensität der Becquerelstrahlen, sowie der Radioaktivität der Uran- und Thorverbb. und der radioaktiven Mineralien überhaupt; darauf folgen Angaben über das *Polonium*, *Actinium*, wie das *Radium* selbst, dessen Reindarst. als *Radiumchlorid* eingehend beschrieben wird. Das folgende Kapitel ist den physikalischen Untersuchungen über die Eigenschaften der Radiumstrahlen gewidmet, wobei auch die chemischen und physiologischen Wirkungen des Radiums erörtert werden. Im nächsten Abschnitt bespricht die Verfasserin die Arbeiten über induzierte Radioaktivität, um zum Schluß die Hypothesen über die Ursache der Erscheinungen der Radioaktivität zu erörtern. *Kp.*

P. Curie. Neue Untersuchungen über Radioaktivität[1]). — Vf. gibt einen Überblick über den augenblicklichen Stand unserer Kenntnisse mit besonderer Berücksichtigung der neueren Untersuchungen. *M.*

Hugo Kauffmann. Über die Aufspaltung der Elemente[2]). — Vf. stellt die neueren Ergebnisse auf dem Gebiete der *Radioaktivität* zusammen. Er hebt besonders hervor, daß nach den Annahmen von Rutherford im Verlaufe der Umwandlung der radioaktiven Elemente gewisse „strahlenlose“ Perioden vorkommen; danach sei die Möglichkeit zu berücksichtigen, daß auch wohlbekannte, nicht radioaktive Elemente langsam zerfallen. *A.*

Clemens Winkler. Radioaktivität und Materie[3]). — Vf. weist darauf hin, daß die *radioaktiven Elemente* bisher vom chemischen Standpunkte aus viel zu wenig untersucht worden sind. Es ist vielleicht zweifelhaft, ob man in radioaktiven Substanzen stets das Vorhandensein eines neuen Elementes annehmen muß, da diese Strahlung vielleicht nur physikalischen Charakter hat, dem Magnetismus des Magneteisenerzes vergleichbar, der sich steigern, übertragen, vernichten und wieder hervorrufen läßt, aber mit keiner stofflichen Änderung verbunden ist. Hierfür spricht auch die Radioaktivität des zerfallenden Ozons, das gleich dem Radium Wärme entwickelt. *M.*

Ch. Eug. Guye. Die modernen Hypothesen über die elektrische Konstitution der Materie, Kathodenstrahlen und radioaktiven Stoffe[4]). — Vf. beginnt hier eine kritische Übersicht über das in der Überschrift genannte Thema. Im vorliegenden Teil bespricht er die Erklärung physikalischer und mechanischer Phänomene durch einander und durch elektrische Erscheinungen und bringt eine Literaturzusammenstellung über die elektrische Theorie der Materie. Fortsetzung ist angekündigt. *H. D.*

G. Martinelli. Werden die Reaktionen, die mit einer Gewichtsveränderung verknüpft sind, von radioaktiven Phänomenen begleitet?[5]). — Um zu untersuchen, ob chemische Rkk. mit Auftreten von *Radioaktivität* verknüpft sind, mißt Vf. den Ausschlag eines Elektrometers beim Auflösen von $CuSO_4$ in verd. H_2SO_4, bei der Reduktion von

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 410—445. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1393—1397. — [3]) Ber. **37**, 1655—1662. — [4]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 549—572. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 217—220.

Ag_2SO_4 durch $FeSO_4$ in saurer Lsg., beim Auflösen von $K_2Cr_2O_7$ in W. Eine Ionisierung der Luft konnte nicht festgestellt werden. *M.*

Charles Vernon Boys. Das Rätsel des Radiums und die Kometenschweife [1]). — Auszug einer Rede, die in der British Association zu Southport gehalten wurde und zwischen *Radium* und Kometenschweifen eine Verbindung herstellen will. *M.*

Strickrodt. Radium und Radioaktivität [2]). — Es handelt sich in dieser Mitteilung nur um eine Zusammenstellung der Ergebnisse der Radiumforschung. *Tr.*

Sartorius. Über Radium [3]). — Diese Arbeit ist die Niederschrift eines vom Vf. gehaltenen Vortrages über Darst. und Eigenschaften des *Radiums*. *Tr.*

Berthelot. Emanationen und Strahlungen [4]). — Es wird auf die unsicheren, unvollständigen und ungenügenden Versuche im Bereiche der *Radioaktivität* hingewiesen, die dann häufig sehr mystisch interpretiert werden. *M.*

Karl Schaum. Zur Definition der Radioaktivität [5]). — Radioaktiv ist ein Stoff, welcher bei freiwilliger Umwandlung einer in ihm enthaltenen Atomart Ionen emittiert. Radioaktiv sind alle chemischen Individuen (ev. auch Systeme von Stoffen), welche bei freiwilliger chemischer Umsetzung Ionen emittieren. *M.*

Emil Bose. Kinetische Theorie und Radioaktivität [6]). — Vf. zieht aus der kinetischen Gastheorie den Schluß, daß die innere Energie eines Atomes keinen Temperaturkoëffizienten besitzt. Damit steht im Einklang, daß die Becquerelstrahlung eines Radiumpräparates von der Temperatur unabhängig ist. *M.*

Emil Bose. Kinetische Theorie und Radioaktivität. II [7]). — Vf. sucht zu zeigen, daß mit einer Konstanz des zeitlichen Zerfalles der *Radiumemanation* höchstwahrscheinlich eine Konstanz der inneren Energie des Atomes der Emanation verbunden ist. *M.*

A. H. Bucherer. Zur Thermodynamik der radioaktiven Vorgänge [8]). — Vf. weist darauf hin, daß die Folgerungen der kinetischen Gastheorie bezüglich des Verhältnisses der spez. Wärmen der einatomigen Gase sich auf die Annahme stützen, daß ein einatomiges Gas keine innere Energie besitze. Erfahrungsgemäß trifft dies aber für die Radiumemanation nicht zu. Die Konstanz der Abklingungskonstante innerhalb weiter Temperaturgrenzen braucht ferner in keiner notwendigen Beziehung zur Abhängigkeit der inneren Energie des Atoms von der Temperatur zu stehen. Im Gegenteil glaubt Vf., daß die innere Energie von der Temperatur abhängt, und daß die Geschwindigkeit der Strahlen mit steigender Temperatur geringer wird, was mit den Curieschen Beobachtungen übereinstimmt. *M.*

Rudolf Schenk. Theorie der radioaktiven Erscheinungen [9]). — Ozon entsteht aus Sauerstoff unter Aufnahme von Gasionen und zer-

[1]) Naturw. Rundsch. 19, 221—224, 237—239. — [2]) Apoth.-Zeitg. 19, 150—151, 160—162. — [3]) Daselbst, S. 609—610. — [4]) Compt. rend. 138, 1553—1555; Ann. chim. phys. [8] 3, 289—293. — [5]) Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie 2, 213—217. — [6]) Physik. Zeitschr. 5, 356—357. — [7]) Daselbst, S. 731—732. — [8]) Daselbst, S. 730—731. — [9]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 37—45.

fällt umgekehrt in Sauerstoff und Gasionen. Der Vorgang ist umkehrbar und mit einem Dissoziationsvorgange zu vergleichen. Die Umkehrbarkeit dieser Erscheinung zwingt uns, das Gültigkeitsbereich des Massenwirkungsgesetzes auch auf die Gasionen auszudehnen. Es gehorchen also die Atomionen und Elektronen dem Massenwirkungsgesetz in gleicher Weise wie die elektrolytischen Ionen und die elektrisch neutralen Moll. Da das Ozon eine endotherme Verb. ist, so nimmt seine Beständigkeit mit steigender Temperatur zu. Da Radiumpräparate Gasionen aussenden, so müssen sie auch die umgebende Luft ozonisieren. Jedoch liegt in diesem Falle ein heterogenes Gleichgewicht vor. Da das Ra bei der Elektronenabgabe Wärme entwickelt, so muß die Gasionentension mit steigender Temperatur abnehmen. Die Bedingungen zum Aufbau des Radiums wären demnach hohe Temperatur und hohe Elektronenkonzentration. Bei einer großen Anzahl chem. Prozesse treten Gasionen auf, die demnach mit einer Ozonisierung der Luft verbunden sind. Ebenso wie das Ozon kann auch das H_2O_2, das ja auch aktiv ist, als „Elektronid" aufgefaßt werden. Durch diese Theorie wird auch der maximale Leuchtdruck des Phosphors erklärt. Schließlich wird darauf hingewiesen, daß in der Emanation des Radiothors Ozon vorliegt und daß die Heliumbildung aus Ra noch nicht einwandfrei bewiesen ist. *M.*

A. Reuterdahl. Das radioaktive Atom[1]). — Es wird eine kurze und schematische Skizze eines Atoms gegeben, welches die für die Erscheinung der Radioaktivität notwendigen Merkmale aufweist. Die Abhandlung enthält der Anschaulichkeit wegen die Darstellung eines radioaktiven Gasatoms und eines radioaktiven Mol., das sich sehr deutlich aus „Energons" und „Dynamikons" zusammensetzt. *M.*

J. J. Taudin Chabot. Versuch eines Modells und ein Seitenstück zur Radioaktivität[2]). — Spekulationen über das Wesen der radioaktiven Stoffe. *M.*

Herbert N. Mc Coy. Über das Entstehen des Radiums[3]). — Der Unterschied zwischen temporär und konstant radioaktiven Substanzen ist hinfällig, da nur ein gradueller Unterschied besteht. Die Aktivität sämtlicher radioaktiver Substanzen muß abnehmen, und zwar nach denselben Gesetzen. Zersetzt sich also z. B. das Ra, so müßte es nach einer kurzen geologischen Epoche von der Erde verschwunden sein, wenn es nicht von einem anderen Körper produziert wird. Es liegt also das Problem vor, die dynamischen Verhältnisse eines Stoffes zu bestimmen, der durch nicht umkehrbare Zers. eines anderen entsteht und sich selbst weiter zersetzt. Für die Masse dieses Stoffes, bzw. für seine damit proportionale Aktivität resultiert eine Gleichung, die der von Rutherford und Soddy angegebenen analog ist: $J_t = J_0 (1 - e^{-\lambda t})$. Nach dieser Formel würde das Ra z. B. nach 5000 Jahren sein Maximum, d. h. das konstante Verhältnis zwischen der Muttersubstanz und dem Ra, erreicht haben. Wäre Uran die Muttersubstanz, so müßten alle Uranmineralien Radium im direkten Verhältnis zu ihrem Urangehalt besitzen, was durch Messungen bestätigt wird. Für die nicht umkehr-

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 11, 116—120. — [2]) Physik. Zeitschr. 5, 584—587. — [3]) Ber. 37, 2641—2656.

bare Zers. des Urans in Radium wird folgendes Schema gegeben: Ur ⟶ Ur X ⟶ Ra ⟶ Ra Em ⟶ Em X ⟶ He. Es ergibt sich weiter, daß auf 300000 Tle. Uran 1 Tl. Ra kommt. Hat ein Erz 35 Proz. Ur, so ist $^{1}/_{1\,000\,000}$ Ra darin enthalten; diese Werte stimmen mit der Wirklichkeit gut überein. *M.*

Stefan Meyer und Egon R. v. Schweidler. Über den Einfluß von Temperaturänderungen auf radioaktive Substanzen[1]). — Die Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskopes ändert sich, wenn die Temperatur der auf dem Teller befindlichen radioaktiven Substanz verändert wird. Bei steigender Temperatur wird die Entladungsgeschwindigkeit kleiner. Diese Erscheinung wurde beim metall. Ur, Urannitratkristallen, Urannitratlsg., Pechblende, Polonium (Radiotellur) und beim Ra beobachtet. Bei allmählicher Abkühlung wird der Normalwert der Entladungsgeschwindigkeit wieder erreicht, bisweilen auch überschritten. Diese Erscheinungen sind darauf zurückzuführen, daß sich die Radioaktivität der Substanzen mit der Temperatur ändert. Wahrscheinlich bewirkt Temperatursteigerung eine Erhöhung der Abgabe der Emanation, so daß die Substanz geschwächt zurückbleibt, aber sich allmählich regeneriert. Bemerkenswert ist, daß die Verminderung der Aktivität hauptsächlich die β-Strahlen betrifft. *M.*

A. Voller. Versuche über die zeitliche Abnahme der Radioaktivität und über die Lebensdauer des Radiums im Zustande sehr feiner Verteilung[2]). — Reines *Radiumbromid* wurde in verschiedener Schichtdicke auf Glasplatten angeordnet, deren ionisierende Wirkung gemessen wurde. Die schwächsten Platten waren nach 15 Tagen unwirksam geworden, die stärkeren nach 26, 61 Tagen usw. Es ist wahrscheinlich, daß die von den Curies, Ramsay, Soddy usw. angenommene Lebensdauer von 1000 bis 2000 Jahren für eine Anzahl ganzer Milligramme zutrifft. *M.*

E. Rutherford. Die langsame Umwandlung des Radiums[3]). — Die *Radiumemanation* zerfällt nacheinander nicht nur in Radium A, Ra B und Ra C, sondern dann noch in Ra D und Ra E. Die durch die Ra-Emanation hervorgerufene induzierte Aktivität, deren Quelle die Zerfallsprodd. A, B und C sind, fällt in wenigen Tagen bis auf ein Minimum, um dann im Verlaufe mehrerer Monate wieder anzusteigen. Hierbei werden α- und β-Strahlen ausgesandt, deren Quelle das entstandene Ra D und Ra E ist. Der Zerfall von D und E ist sehr langsam. D fällt in 40, E in 1 Jahre auf die Hälfte zurück. Ra D ist wahrscheinlich mit dem radioaktiven Pb Hofmanns, Ra E mit dem Radiotellur Marckwalds und dem Polonium identisch. *M.*

E. Rutherford. Die aufeinander folgenden Verwandlungen radioaktiver Körper[4]). — Vf. bespricht die mit der Radioaktivität zusammenhängenden Umwandlungen in neue Körper, die Aktivität dieser Körper und die Gesetze, nach welchen sich diese Aktivität verändert. Der Abfall der induzierten Aktivität von Ra und Th ist für kurze und lange Expositionsdauer untersucht und läßt sich durch die Annahme erklären,

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 319—320. — [2]) Ber. Phys. Ges. 2, 291—292; Physik. Zeitschr. 5, 781—789. — [3]) Phil. Mag. 8, 636—650; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1633—1634. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 493—496.

daß die Emanation von Ra und Th komplex ist und successiven Veränderungen unterliegt. Beim Th ist die erste Verwandlung strahlenfrei, die zweite gibt drei Arten von Strahlen. Beim Abfall der Aktivität der Ra-Emanation erhält man verschiedene Resultate, je nachdem man die α- oder β-Strahlen zur Messung benutzt. Drei successive Veränderungen werden angenommen. Die zweite von ihnen ist strahlenfrei. Sie kann nur durch ihre Wirkung auf die folgende Verwandlung entdeckt werden und verdient besonderes Interesse. Die letzte Verwandlung, welche α-, β- und γ-Strahlen gibt, ist die heftigste. Nach Vollendung der drei Verwandlungen bleibt ein Prod. übrig, welches seine Aktivität nur sehr langsam verliert. Aus der Lsg. dieses aktiven Körpers kann durch Bi eine Substanz niedergeschlagen werden, welche dem Radiotellur ähnelt. Derselbe Körper ist auch für die Verbreitung der Radioaktivität von Bedeutung. Die bei der Umwandlung frei werdende Energiemenge und die Frage der Ladung der α-Teilchen wird besprochen. Vf. ist der Meinung, daß Ra stets neu gebildet wird. Zur Stütze dieser Ansicht sind Versuche im Gange. *Ba.*

William Ramsay und Frederick Soddy. Neue Versuche über die Bildung von Helium aus Radium [1]. — Durch die vorliegenden Versuche sollte bestimmt werden, wieviel Emanation von einer gegebenen $RaBr_2$-Menge produziert wird, und ebenso die Menge des He bei der freiwilligen Zers. der Emanation. Wegen der minimalen *Radiumbromidmengen* waren die App. und Versuche ziemlich umständlich. Der erste Versuch ist schon früher veröffentlicht [2]. Bei einem zweiten Versuche wurde der App. mit 31,8 mg $RaBr_2$ beschickt, mit O_2 ausgewaschen und dann durch eine glühende Cu-Spirale von O_2 befreit. Das bei der Wasserzers. durch $RaBr_2$ entstehende Gas zeigte aber stets die Spektrallinien des CO_2, das wahrscheinlich aus dem Fett der Glashähne stammt. Daher wurde ein neuer App. mit möglichst wenigen Hähnen gebaut und mit 60 mg $RaBr_2$ beschickt. Nach 60 Tagen bestand das entwickelte Gas aus 19,5 ccm H_2, 10,37 ccm O_2 und 1,02 ccm N_2. Pro Tag entwickelt sich also etwa $^1/_2$ ccm Gas. Die Gesamtmenge des He war 0,1 ccm, d. h. in einem Jahre entwickeln sich aus 1 g $RaBr_2$ 0,0022 mg He. Das Knallgasgemisch wurde durch einen elektrischen Funken zur Explosion gebracht. Bei einem anderen Versuche wurde das Vol. der Emanation gemessen. Dabei stellte sich merkwürdigerweise heraus, daß das Vol. der Emanation sich in einem Versuche verringerte, in einem anderen aber vergrößerte. Ferner ergab sich, daß die Emanation dem Boyle-Mariotteschen Gesetze annähernd gehorcht. Die Vff. berechnen zum Schluß, daß 1 g Ra pro Sekunde 3.10^{-6}, bzw. $2,85.10^{-6}$ ccm Emanation entwickelt, so daß 1 g Ra in 1050, bzw. 1150 Jahren aufgezehrt sein würde. Die sich pro Sekunde in He umwandelnde Emanationsmenge ist 3.10^{-11}, bzw. $2,4.10^{-11}$. Nach Rutherford und Barnes kommen 75 Proz. der Wärmeentw. des Radiums auf Rechnung der Umwandlung der Emanation, so daß also 1,3 cmm Emanation pro Stunde 75 cal. entwickeln. 1 ccm produziert

[1] Lond. R. Soc. Proc. **73**, 346—358; Compt. rend. **138**, 1388—1394; Physik. Zeitschr. **5**, 349—356; Zeitschr. physik. Chem. **47**, 491—494; **48**, 682—696. — [2] JB. f. 1903, S. 123.

demnach bei seiner völligen Umwandlung 7,4 . 10^6 cal., während 1 ccm Knallgas nur 2,04 cal. erzeugt. Bei der vollständigen Umwandlung von 1 g Ra werden demnach 10^9 cal. frei. Auf Grund ihrer Versuche kommen die Vff. zu folgenden Schlüssen: Es wird nur ein α-Teilchen von jedem Atom bei jeder Zers. abgespalten. Der größere Teil der bei der Zers. frei werdenden Energie erscheint als kinetische Energie der α-Teilchen. Die Emanation ist ein einatomiges Gas. *M.*

F. Himstedt und G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation [1]). — Vff. bestätigen, daß sich aus der Radiumemanation Helium bildet. *M.*

Dewar und Curie. Untersuchung des Gases, das vom Radiumbromid okkludiert oder entwickelt wird [2]). — 0,4 g trocknes $RaBr_2$ entwickelten ein Gas, das aus Wasserstoff bestand und wahrscheinlich aus nicht völlig beseitigtem Wasser herrührt. Bei einem anderen Versuche in einer Quarzröhre wurde die Entstehung von He bestätigt. *M.*

William Ackroyd. Über die Farbe von Radiumverbindungen [3]). — Die Färbung, welche die ursprünglich weißen Radiumverbb. besitzen, bringt Vf. in Verbindung mit der Aufnahme von strahlender Energie, die dann in Radioaktivität umgewandelt wird. Ein anfänglich weißes *Radiumbromid*präparat wurde nach einiger Zeit dunkelgelb bis orange. Damit wuchs die Absorptionsfähigkeit und seine Fluorescenz erregende Wirkung. Durch Erhitzen wird $RaBr_2$ wieder weiß. Damit nimmt auch seine Absorptionsfähigkeit und seine Radioaktivität wieder ab. Vf. faßt die Beobachtungen als Bestätigung seiner Ansicht auf, daß die Radioaktivität auf der Umwandlung einer strahlenden Energieform beruht. *M.*

G. Rudorf. Über Spektralregelmäßigkeiten und das Atomgewicht des Radiums [4]). — Vf. zeigt, daß die von Kayser und Runge aufgestellte Beziehung $d/A^2 = konst.$ nicht zutrifft (A = Atomgew., d = Schwingungsdifferenz der Linienpaare der Serien), und stellt in einem Kurvenbilde Beziehungen zwischen dem Atomgew. und dem Werte von $100\, d/A^2$ dar. Er zieht ferner den Schluß, daß die Rungesche Extrapolation des Atomgew. des Ra nicht einwandfrei ist und in Übereinstimmung mit Curie Ra = 225 gesetzt werden muß. *M.*

W. Crookes. Berichtigung zu der Abhandlung „Über das Radiumspektrum" [5]). — Vf. berichtigt, daß eine Linie des beschriebenen [6]) *Ra-Spektrums* von einer Verunreinigung durch Al herrührt. *Ba.*

C. Runge und J. Precht. Über das Funkenspektrum des Radiums [7]). — Vff. geben eine vervollständigte Tabelle und eine photographische Aufnahme des Funkenspektrums eines gereinigten *Radiumbromids.* *M.*

C. Runge und J. Precht. Über die magnetische Zerlegung der Radiumlinien [8]). — Die stärksten Linien, die das Funkenspektrum des Ra liefert, wurden im magnetischen Felde untersucht und ergaben genau dieselbe Zerlegung wie die entsprechenden Linien des Mg, Ca, Sr, Ba.

---

[1]) Ann. Phys. [4] **15**, 185—192. — [2]) Compt. rend. **138**, 190—192. — [3]) Chem. News **90**, 157. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 100—110. — [5]) Lond. R. Soc. Proc. **72**, 413. — [6]) Daselbst, S. 300; vgl. JB. f. 1903, S. 122. — [7]) Ann. Phys. [4] **14**, 418—422; vgl. JB. f. 1903, S. 122. — [8]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 417—425.

Daher gehört das Ra auch spektroskopisch zur Gruppe der alkalischen Erden. Aus den Differenzen je zweier Schwingungszahlen, die einem Linienpaar entsprechen, läßt sich ein Schluß auf das Atomgew. des Ra ziehen, das sich zu 257,8 berechnet. *M.*

J. Precht. Über das Spektrum des Radiums [1]). — Hierüber wurde schon im vorigen Jahre berichtet [2]). *Bsch.*

J. Precht. Die Wärmeabgabe des Radiums [3]). — Vf. mißt in einem Bunsenschen Eiskalorimeter die Wärmemenge, welche 34,1 mg $Ra Br_2$ abgeben. Es ergibt sich in guter Übereinstimmung mit anderen Resultaten, daß 1 g Ra pro Stunde 98,8 Cal. entwickelt. *M.*

F. Paschen. Über die γ-Strahlen des Radiums [4]). — Die *γ-Strahlen des Radiums* sind durch große Durchdringungsfähigkeit und fehlende magnetische und elektrische Ablenkbarkeit ausgezeichnet. Sie müssen als *Kathodenstrahlen* angesehen werden, da sie negative Ladung mit sich führen. Die γ-Strahlen wurden durch ein magnetisches Feld von 30 000 C.G.S.-Einheiten nicht abgelenkt, auch wenn sie vorher ein entgegengesetzt geschaltetes elektrisches Feld von 7000 V. passiert hatten. Ferner konnte auch durch Kommutierung des Magnetfeldes keine Ablenkung festgestellt werden. Daraus ergibt sich, daß für die γ-Strahlen e/m kleiner als 1000 sein muß. Aus der anderen Versuchsanordnung ergab sich, daß die Strahlen negative Ladung führen und daß e/m kleiner als 250 sein muß. Daraus ergibt sich dann, daß die Energie eines γ-Strahl-Elektrons eine sehr große sein muß. Zur Feststellung dieser Folgerung wurde die Wärmeentw. von 50 mg $Ra Br_2$ in einem Eiskalorimeter gemessen. Die Wärmeproduktion betrug im Mittel pro Gramm Ra 98,5 Cal.-Stunde, bzw. 3,04 Cal.-Stunde bei 50 mg $Ra Br_2$. Um die γ-Strahlen zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln, wurde das $Ra Br_2$ mit einem dicken Bleimantel umgeben. Die Messungen an zwei größeren Eiskalorimetern in Differentialanordnung ergaben 5,83 Cal.-Stunde, so daß der Bleimantel eine Vermehrung der Wärmeproduktion um 2,79 Cal.-Stunde verursacht. Diese entspricht hauptsächlich den γ-Strahlen, welche durch das Blei absorbiert werden. Da weiter die Energie der β-Strahlen kleiner ist als die der γ-Strahlen, so können diese nicht als der Röntgeneffekt jener betrachtet werden. Die Energie eines γ-Elektrons ist ungefähr 3200 mal größer als die des schnellsten β-Elektrons. Es tragen demnach die γ-Strahlen den größten Teil der Energie der Ra-Strahlen. Es scheint, als wenn die γ-Strahlen Kathodenstrahlen einer hohen Grenzgeschwindigkeit, wohl der Lichtgeschwindigkeit sind. *M.*

F. Paschen. Über die durchdringenden Strahlen des Radiums [5]). — Die durchdringenden γ-Strahlen des Ra werden häufig als den Röntgenstrahlen analog angesehen. Vf. zeigt jedoch, daß man sie besser als Kathodenstrahlen großer Durchdringlichkeit auffaßt. *M.*

F. Paschen. Über die Kathodenstrahlen des Radiums [6]). — Vf. will konstatieren, welche Geschwindigkeiten unter den negativ geladenen

---

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. **4**, 351. — [2]) JB. f. 1903, S. 123; vgl. auch die vorhergehenden Referate. — [3]) Ber. Phys. Ges. **2**, 101—103; vgl. auch JB. f. 1903, S. 124. — [4]) Physik. Zeitschr. **5**, 563—568. — [5]) Ann. Phys. [4] **14**, 164—171. — [6]) Daselbst, S. 389—405.

Strahlen des Radiums vorkommen. Zu diesem Zwecke hat er eine Art magnetisches „Geschwindigkeitsspektrum" dieser Kathodenstrahlen in einer genauer angegebenen Weise erzeugt und untersucht. Lag die Feldstärke des bei dem Apparate verwendeten Elektromagneten zwischen 4930 und 7080 C.G.S.-Einheiten, so entsprachen die beseitigten Strahlen noch größerer Geschwindigkeit als derjenigen der Kaufmannschen schnellsten Strahlen. Immerhin erscheinen sie aber trotz der großen Geschwindigkeit noch ablenkbar. Es ergibt sich aus den Versuchen, daß die Kathodenstrahlen des Ra Strahlen aller Geschwindigkeiten enthalten. Die langsameren, deren Menge recht beträchtlich erscheint, werden solche sein, wie sie Lenard mit ultraviolettem Licht erzeugt hat. Diese besitzen hohes Ionisationsvermögen. Die γ-Strahlen sind Kathodenstrahlen hoher Grenzgeschwindigkeit. *M.*

A. S. Eve. Vergleich der durch Röntgen- und Radiumstrahlen hervorgerufenen Ionisation in Gasen[1]). — Der Ansicht, daß die durchdringenden *Radiumstrahlen* den *Röntgenstrahlen* zu vergleichen sind, widerspricht die Tatsache, daß die durch die γ-Strahlen bewirkte Ionisation der Gasdichte proportional ist, während dies bei den „weichen" und, wie Vf. gefunden hat, auch bei den „harten" Röntgenstrahlen nicht der Fall ist. Der von Paschen gefundene Transport negativer Ladungen durch γ-Strahlen ist auf Sekundärstrahlungen zurückzuführen. *M.*

Alfred Coehn. Über das elektrochemische Verhalten des Radiums[2]). Vf. hat versucht, das Ra von dem elektrochemisch ihm sehr ähnlichen Baryum durch eine elektrolytische Methode zu trennen. Er benutzt dazu die Amalgambildung aus wäss. Lsgg., indem er Hg bei der Elektrolyse als Kathode verwendet. Da das Ra jedoch nur in verd. Konzz. vorliegt, so bestand der Erfolg nur in einer Anreicherung des Hg an Ra neben Ba. Die Aktivität der Elektrode stieg nach einigen Tagen bis zu einem Maximum. Aus dem Ra-Ba-Amalgam konnte durch Bromwasser ein konstant aktives Bromid erhalten werden, welches stärker aktiv war als die Ausgangssubstanz. Ferner zeigte es sich, daß die Aktivität des Amalgams proportional der durchgegangenen Strommenge war. *M.*

E. Wedekind. Über die elektrolytische Anreicherung des Radiums in Baryum-Radium-Präparaten[3]). — Vf. elektrolysiert in einem kleinen Glascylinder, durch dessen Boden ein Pt-Draht ging, der mit einem Hg-Tropfen bedeckt war, eine Radium-Baryumchloridlsg. Unter gewissen Vorsichtsmaßregeln bildeten sich an der Kathode Dendriten, die stark radioaktiv waren. Dieses Amalgam wurde herausgenommen und nach Zugabe eines neuen Hg-Tropfens von neuem elektrolysiert. Von den so gewonnenen 8 Fraktionen war die erste am stärksten radioaktiv. Das elektrochemische Verhalten des Amalgams deutet darauf hin, daß das Ra das höhere Homologe des Ba ist. *M.*

W. Marckwald. Beiträge zur Kenntnis des Radiums[4]). — I. *Über die Trennung des Radiums vom Baryum.* Wird eine wäss. Lsg. eines Radium-Baryumchloridgemenges mit 1 Proz. Natriumamalgam geschüttelt, so geht Na in Lsg., und Ra und Ba wandern in das Amalgam.

---

[1]) Phil. Mag. 8, 618—619; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1586. — [2]) Ber. 37, 811—816. — [3]) Chemikerzeit. 28, 269. — [4]) Ber. 37, 88—91.

Dabei findet eine Anreicherung an Ra statt. Das Verfahren muß aber, um zu einem stark aktiven Prod. zu gelangen, öfters wiederholt werden und bietet daher vor der fraktionierten Kristallisation keinen Vorteil. — II. *Über die Phosphorescenz des wasserfreien Radium-Baryumchlorids.* Die kristallwasserhaltigen Prodd. werden im Gegensatz zu den wasserfreien von Becquerelstrahlen nicht zum Leuchten gebracht und phosphorescieren daher auch nicht von selbst. — III. *Über induzierte Radioaktivität.* Gewiße Metalle werden durch Eintauchen in frisch bereitete Ra-Ba-Lsgg. sehr stark aktiviert, durch ältere Lsgg. aber nur schwach. Die induzierten Metalle senden sowohl α- wie β-Strahlen aus. *M.*

G. Pellini und M. Vaccari. Chemische Wirkung des Radiums[1]). — Zur Untersuchung werden 5 mg $RaBr_2$ benutzt. Die Färbung von Glas ist auf die Wirkung der β- und γ-Strahlen zurückzuführen. Ebenso wie durch Licht werden auch durch Ra-Strahlen verschiedene chem. Rkk. verursacht. HJ wird oxydiert, Jodalkyle werden zersetzt. Andererseits werden gewisse aktinometrische Rkk. durch Ra-Strahlen nicht ausgelöst. *M.*

H. J. H. Fenton. Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds unter dem Einfluß von Radiumbromid[2]). — Die Reaktionsgeschwindigkeit einer 0,225 molaren H_2O_2-Lsg. wurde durch 50 mg $RaBr_2$ ungefähr verdoppelt. *M.*

R. Paillot. Wirkung von Radiumbromid auf den elektrischen Widerstand des Wismuts[3]). — Eine Wismutspirale, die von zwei Glimmerblättchen eingeschlossen war, wurde der Einw. von 0,03 g $RaBr_2$ ausgesetzt. Es ergab sich, daß der elektrische Widerstand des Wismuts erhöht wurde, jedoch nur dann merklich, wenn das Radiumpräparat sehr nahe war. Bei einer Entfernung von 1 cm war keine Einw. mehr zu bemerken. Die Anordnung läßt sich als Bolometer von großer Empfindlichkeit verwenden. *M.*

S. Skinner. Über die photographische Wirkung von Radiumstrahlen[4]). — Vf. sucht die Frage zu beantworten, ob die Wirkung des Radiums auf die photographische Platte dieselbe ist wie die des Lichtes. Es konnten nur minimale Unterschiede aufgefunden werden. *M.*

William Ackroyd. Wirkung von Radiumstrahlen auf Alkalihaloide und analoge Hitzewirkungen[5]). — Vf. hat die Wirkung der γ-Strahlen des $RaBr_2$ auf LiCl, NaCl, KCl, RbCl und CsCl untersucht und gefunden, daß diese Verbb. nach ihrem Farbenwechsel in zwei Untergruppen geteilt werden können: I. LiCl, NaCl und II. KCl, RbCl, CsCl. Die Wirkungen waren bei LiCl weiß, NaCl orange, KCl violett, RbCl blaugrün, und beim CsCl grün. Es entspricht dabei jede Untergruppe dem Gesetz der konstitutiven Farben. Diese Einteilung in zwei Untergruppen entspricht auch den Unterschieden ihrer Molekularaggregation, ausgedrückt durch die reziproken Werte der spez. Voll. Die entstandenen Färbungen sind im Dunkeln relativ beständig, verändern sich aber mit der Intensität des Tageslichtes. Die Empfindlich-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 269—275. — [2]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, V, 424—426; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1471. — [3]) Compt. rend. **138**, 139—140. — [4]) Chem. News **89**, 58. — [5]) Daselbst, S. 246; Chem. Soc. J. **85**, 812—817; vgl. JB. f. 1903, S. 125.

keit der Salze gegen die γ-Strahlen nimmt mit steigendem Atomgew. zu. Die erloschene Phosphorescenz kann durch mäßige Hitze, beim Li Cl 37°, wieder erweckt werden. *M.*

S. Skinner. Wirkung von Radiumstrahlen auf Mercurosalze [1]). — Ra-Strahlen färben, ebenso wie ultraviolette Strahlen, das Mercurosulfat dunkel. Die E. M. K. des Clarkelementes wird dadurch nicht beeinflußt. *M.*

C. J. Salomonsen und G. Dreyer. Über Färbungen, die durch Becquerelstrahlen hervorgerufen werden. (Anwendung in der Kristallographie; kolorimetrische Bestimmung der Radioaktivität [2]). — Die Vff. haben gezeigt, daß Quarzplatten ebenso wie Glas durch Becquerelstrahlen gefärbt werden. Quarzplatten, die senkrecht zur optischen Achse geschnitten waren, zeigten in den gefärbten Partien deutliche Linien, die einen Winkel von 120° miteinander bildeten und den binären Achsen parallel sind. Durch diese Streifen kann die Zonenstruktur des Quarzes beobachtet werden. Die Bestrahlung durch Radium macht so beim Quarz Eigenschaften sichtbar, welche sich bisher der Beobachtung entzogen haben. Gips wurde unter gleichen Bedingungen nicht gefärbt und Doppelspat nur schwach gelblich. Da Glas sich durch Becquerelstrahlen leicht färbt, kann die Intensität dieser Färbung zur Bestimmung der Stärke der Radioaktivität benutzt werden. Von den verschiedenen Glassorten ist das Borosilikatkronglas Nr. 3453 von Schott u. Co. (Jena) als Normalglas wohl am geeignetsten. *M.*

William Crookes. Über die Einwirkung der Radiumemanation auf Diamanten [3]). — Werden Diamanten im Vakuum der Einw. von Kathodenstrahlen ausgesetzt, so phosphorescieren sie, werden dunkler und schließlich bei genügend langer Bestrahlung schwarz. Einige Diamanten dunkeln in wenigen Minuten, während andere eine Stunde und mehr Zeit brauchen. Die Schwärzung besteht nur an der Oberfläche und kann nur sehr schwierig entfernt werden. Sie rührt nicht von amorphem Kohlenstoff, sondern von Graphit her, und zwar ist dieser Graphit so beständig, als ob er bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens entstanden wäre. Die β-Strahlen des Radiums, die mit Kathodenstrahlen viel Ähnlichkeit haben, wirken bedeutend schwächer. Als ein Diamant 6 Wochen lang neben einer Quarzröhre mit 15 mg $RaBr_2$ gelegen hatte, war keine Veränderung der Farbe zu konstatieren. Der Diamant wurde deshalb direkt in Radiumbromid eingebettet, und nach 78 Tagen konnte ein Dunklerwerden konstatiert werden. Zugleich war aber die gelbliche Färbung des Steines in Blaugrün übergegangen, so daß die Radiumemanation in zweifacher Weise auf Diamanten einwirkt. Die Änderung der Farbe ist vielleicht für den Handel von Bedeutung. Trotzdem der gedunkelte Diamant 10 Tage lang in einem Gemisch von konz. HNO_3 und $KClO_3$ erhitzt worden war, zeigte er sich noch nach 25 Tagen radioaktiv, indem er auf die photographische Platte einwirkte. *M.*

George F. Kunz und Charles Baskerville. Wirkung von Radium, Röntgenstrahlen und ultraviolettem Licht auf Mineralien [4]). —

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 260—261; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1060. — [2]) Compt. rend. 139, 533—535. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 47—49. — [4]) Chem. News 89, 1—6.

Vff. haben gegen 13000 Mineralien auf ihr Verhalten hin gegen Röntgenstrahlen, ultraviolettes Licht und Radiumemanationen untersucht. Das Verhalten kann zur Systematik benutzt werden und ist für jedes Mineral charakteristisch. ***M.***

Charles Baskerville und George F. Kunz. **Über die Wirkung von Radium-Baryumgemischen auf Oxyde seltener Erden und über die Herstellung von kontinuierlich leuchtenden Mischungen der letzteren mit gepulverten Mineralien**[1]. — Die Oxyde von Th, Zr, Ti, Zn, Ce, La, Y, Yb, Erb, Pr, Nd, Gd, Sa und Ur konnten durch Mischen mit Radium-Baryumchlorid nicht zum Leuchten gebracht werden, wohl aber pulverisierter Chlorophan, Willemit, Zn O, Zn S und Kunzit. ***M.***

Charles Baskerville und George F. Kunz. Der Kunzit und seine Eigentümlichkeiten[2]. — Ein Kunzitkristall, welcher einige Zeit der Einw. von Röntgenstrahlen ausgesetzt war, sandte Strahlen aus, welche auf die photographische Platte einwirkten. Durch Bestrahlung mit $RaBr_2$ beginnt der Kunzit stark zu phosphorescieren. ***M.***

W. B. Hardy und E. G. Willcock. Über die oxydierende Wirkung der Strahlen von Radiumbromid, gezeigt an der Zersetzung des Jodoforms[3]. — Vff. haben beobachtet, daß *Jodoform* durch strahlende Energie in Ggw. von O unter Jodabscheidung zersetzt wird. Ist nun sehr wenig O zugegen, so wird kein Jod abgeschieden, sondern wahrscheinlich Methyljodid. Ggw. von Salzen wirkt katalytisch, und zwar scheint es Oberflächenwirkung zu sein. Die Rk. ist ein empfindliches Reagens auf O und andererseits eine bequeme Meßmethode für die chemische Aktivität verschiedener Strahlen. Vff. wandten bei ihren Versuchen 5 mg $RaBr_2$ an und fanden, daß die zersetzende Wirkung hauptsächlich den β-Strahlen zuzuschreiben ist, zum geringen Teile auch den γ-Strahlen. Aus dieser und aus früheren Untersuchungen der Vff. geht demnach hervor, daß die α-Strahlen den physikalischen Zustand, die β- und γ-Strahlen die chemischen Vorgänge beeinflussen. ***M.***

Edmond van Aubel. Über die Zersetzung von Jodoform unter der Einwirkung von Sauerstoff und von Lichtstrahlen[4]. — Vf. hat ein Glasgefäß mit einer Mischung von Vaseline und Jodoform gefüllt und teilweise den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Die belichteten Stellen färbten sich orangerot, so daß Sonnenlicht das Jodoform zersetzt. Ganz entsprechend wirken auch Radiumstrahlen durch eine durchsichtige Glimmerplatte hindurch zersetzend. Bei niedrigen Temperaturen (— 45°) wirkt das Sonnenlicht auf in $CHCl_3$ gelöstes Jodoform nicht mehr zersetzend ein. ***M.***

Henry J. Horstman Fenton. Der Einfluß von Radiumstrahlen auf die atmosphärische Oxydation in Gegenwart von Eisen[5]. — Einige Hydroxylverbb., wie Weinsäure oder Glycol, werden bei Ggw. von Eisen durch den Luftsauerstoff im Sonnenlichte zu denselben Prodd. oxydiert wie durch H_2O_2. Ebenso wie Sonnenlicht wirken Radiumstrahlen. Eine Weinsäurelsg., die etwas Eisentartrat enthielt, wurde der Einw. von

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 17, 79—80. — [2]) Daselbst [4] 18, 25—28. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 347—352. — [4]) Physik. Zeitschr. 5, 637. — [5]) Chem. News 90, 168.

$RaBr_2$ ausgesetzt. Nach einigen Tagen ergab diese Lsg. mit Phenylhydrazinacetat ein anderes Resultat als eine nicht bestrahlte Lsg. *M.*

Rudolf Ditmar. Die Einwirkung von Radiumstrahlen auf Kautschuk [1]. — Die Ra-Strahlen durchdringen rohen wie auch vulkanisierten *Kautschuk.* Sie zeigen ein größeres Durchdringungsvermögen beim Rohkautschuk als beim vulkanischen Kautschuk, was wahrscheinlich mit der Porosität im Zusammenhange steht. Kautschuk wird induziert radioaktiv und weicht vom Entaktivierungsgesetz aktivierter fester Körper in freier Luft ab. *M.*

Victor Henri und André Mayer. Über die Wirkung der Radiumstrahlen auf Kolloide, Hämoglobin, Fermente und rote Blutkörperchen [2]. — Die negativ geladenen β-Strahlen des $RaBr_2$ vermögen positive Kolloide $[Fe_2(OH)_6]$ zu fällen, nicht aber negative (Ag). Das Oxyhämoglobin des Hundes und des Frosches wird in Methämoglobin verwandelt und langsam gefällt. Kohlenmonoxydhämoglobin bleibt unverändert. Invertin, Emulsin und Trypsin verlieren unter dem Einfluß der Radiumstrahlen allmählich ihre Wirksamkeit und sind nach mehrtägiger Bestrahlung völlig inaktiv. Die Blutkörperchen verhalten sich unter der Einwirk. des Radiums, wenn sie in Lsg. aufgeschwemmt sind, anders als normale Blutkörperchen. Ihre Widerstandsfähigkeit ist kleiner. *M.*

Ernst Dorn und Friedrich Wallstabe. Physiologische Wirkungen der Radiumemanation [3]. — Es wird untersucht, ob die mit Mineralwässern in den Magen gelangte *Emanation* einen Einfluß hat und ob das Einatmen derselben den Organismus schädigt. Kaninchen, welche radiumemanationhaltiges Wasser zu saufen erhielten, blieben gesund, so daß hier keine Einw. konstatiert werden konnte. Weiße Mäuse, welche radiumemanationhaltige Luft einatmeten, starben, so daß die Emanation, in größerer Menge eingeatmet, giftig zu sein scheint. *M.*

Ch. Bouchard, P. Curie und V. Balthazard. Physiologische Wirkung der Radiumemanation [4]. — Es wird das Verhalten von Meerschweinchen und Mäusen unter dem Einfluß der Radiumemanation beschrieben. Die Tiere gingen zugrunde und besaßen radioaktive Gewebe. *M.*

C. Phisalix. Einfluß der Radiumstrahlen auf die Giftigkeit des Schlangengiftes [5]. — Ebenso wie die Fermente wird auch Schlangengift, das in $CHCl_3$ gelöst ist, unter dem Einfluß von Radiumstrahlen inaktiver. Der schwächende Einfluß hängt von der Zeit der Bestrahlung und von der Intensität der Radioaktivität des Radiumsalzes ab. *M.*

Henri Becquerel. Über die von der Strahlung radioaktiver Körper hervorgerufene sekundäre Strahlung [6] — Prioritätsreklamationen. *M.*

K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl. Über induzierte Radioaktivität [7]. — Die durch Lsgg. primär aktiver Stoffe bewirkte Aktivierung — Ionenaktivierung — ist zum Teil durch stärkere Intensität

[1]) Gummi-Zeit. 19, 3—4; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1652—1653. — [2]) Compt. rend. 138, 521—524. — [3]) Physik. Zeitschr. 5, 568—570. — [4]) Compt. rend. 138, 1384—1387. — [5]) Daselbst, S. 526. — [6]) Physik. Zeitschr. 5, 561—563. — [7]) Ann. Phys. [4] 15, 615—632.

und durch elektiven Charakter vor der durch Emanation bewirkten induzierten Aktivität ausgezeichnet. Die verschiedenen primär aktiven Stoffe sind zur Ionenaktivierung verschieden befähigt. α- und β-Aktivität sind verschieden übertragbar und verschwinden mit ungleicher Geschwindigkeit. Die α-Aktivität wird durch hohe Temperaturen in wenigen Sekunden ausgetrieben, während die β-Aktivität bleibt. Ein Übergang der α- in β-Aktivität konnte nicht festgestellt werden. Die Ionenaktivierung beruht auf der Vereinigung der betreffenden Stoffe mit Teilen, die von den primär wirksamen Stoffen ausgehen und mit Elektronen nicht identisch sind. Diese Teile vermögen zu zerfallen. *M.*

F. Giesel. Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl: Über induzierte Radioaktivität [1]). — Prioritätsreklamation. *M.*

William Ramsay und J. Norman Collie. Das Spektrum der Radiumemanation [2]). — Die ersten Versuche, das Spektrum der Radiumemanation festzulegen, schlugen fehl, weil das Spektrum nur im ersten Augenblicke der Entladung sichtbar war. Die Versuche wurden mit verbesserten App. und unter größeren Vorsichtsmaßregeln wiederholt. Es wurden 109 mg $RaBr_2$ in 10 ccm H_2O gelöst und das sich entwickelnde Gas 14 Tage lang gesammelt. Es waren 16,43 ccm, deren Knallgas dann zur Explosion gebracht wurde. Der Rückstand enthielt noch H_2. Das Spektrum der Emanation zeigte eine große Anzahl von Linien, die zum Teil aber bald verschwanden, so daß schließlich nur noch das H-Spektrum sichtbar war. Die gemessenen Linien werden in zwei Tabellen angegeben. Vff. sprechen die Vermutung aus, daß sich neben He aus der Emanation auch noch H bilden kann. Zum Schluß wird für die Emanation der Name „Exradio" vorgeschlagen und entsprechend „Exthorio" und „Exactinio". *M.*

J. A. Mc Clelland. Über die vom Radium ausgesandte Emanation [3]). — Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, mit möglichster Genauigkeit festzustellen, ob die Radiumemanation eine elektrische Ladung trägt. Die Resultate der Untersuchung sprechen dagegen. *M.*

A. Battelli und F. Maccarrone. Über die elektrische Ladung der radioaktiven Emanationen [4]). — Vff. schließen aus ihren Untersuchungen, daß die radioaktiven Emanationen keine elektrische Ladung führen. *M.*

P. Curie und J. Danne. Über das Abklingen der vom Radium auf feste Substanzen induzierten Radioaktivität [5]). — Setzt man einen festen Körper der Einw. der *Radiumemanation* aus, so wird er induziert, und diese *induzierte Radioaktivität* nimmt nach der Formel ab: $J = J_0[-(k-1).e^{-bt} + k.e^{-ct}]$. Man kann mit Rutherford annehmen, daß die Emanation derart auf feste Körper einwirkt, daß sie zuerst eine Substanz B erzeugt, welche einer Exponentialformel gemäß verschwindet und dabei eine neue radioaktive Substanz C erzeugt, die wiederum nach einer anderen Exponentialformel verschwindet. Zu einem noch genaueren Anschluß an die beobachteten Kurven kommt

[1]) Ann. Phys. [4] 15, 1048. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 470—476. — [3]) Physik. Zeitschr. 5, 538—542. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, I, 539—544. — [5]) Compt. rend. 138, 683—686.

man durch die Annahme, daß die Emanation zuerst eine sehr schnell verschwindende Substanz *A* bildet, aus der dann *B* und *C* hervorgehen. Für diese Annahme werden die Formeln entwickelt. Es ergibt sich, daß *A* in 2,6 Min., *B* in 21 und *C* in 28 Min. auf den halben Wert sinkt. *M.*

P. Curie und J. Danne. Abklingungsgesetz der induzierten Radioaktivität nach dem Erhitzen der aktivierten Körper [1]. — Wenn ein fester Körper, der durch *Radiumemanation* aktiviert ist, auf höhere Temperatur erhitzt wird, so verschwindet die induzierte Radioaktivität schneller als bei gewöhnlicher Temperatur. Die Radioaktivität wandert von den heißen Stellen nach benachbarten kälteren, sie destilliert über. Vff. haben Platinblättchen längere Zeit der Einw. der Radiumemanation ausgesetzt, dann einige Minuten auf höhere Temperatur erhitzt und dann bei gewöhnlicher Temperatur das Abklingungsgesetz studiert. Die Resultate werden in Kurven niedergelegt, deren Abscisse die Zeit und deren Ordinate der Logarithmus der Strahlungsintensität ist. Durch die Resultate wird die Hypothese bestätigt, nach welcher sich aus der Emanation auf dem festen Körper zuerst eine rasch verschwindende Substanz *A* bildet, welche die keine Becquerelstrahlen aussendende Substanz *B* erzeugt, aus der schließlich die radioaktive Substanz *C* hervorgeht. *M.*

M. Seddig. Über Leuchterscheinungen und spontanes Scintillieren der Sidotblende [2]. — Das Scintillieren des Sidotblendenschirmes ist nicht charakteristisch für *Radioaktivität*, da es durch die verschiedensten Einflüsse hervorgerufen werden kann, wie durch Biegen des Schirmes, Temperaturänderungen usw. *M.*

Rudolf Schenck und F. Mihr. Über das Leuchten der Sidotschen Blende unter dem Einflusse des Ozons [3]. — Zwischen dem Verhalten des Ozons und der radioaktiven Substanzen bestehen gewisse Analogien, welche sich z. B. im Aufleuchten der Sidotschen Blende kundgeben. Das Leuchten dieser Zinkblende ist als Oxydationsleuchten zu betrachten, da sich aus dem Zinksulfid das Sulfat bildet. Über der Blende scheint während der Einw. des Ozons eine hell leuchtende Wolke zu lagern. Neben diesem Leuchten ist auch das Scintillieren deutlich zu beobachten. Allerdings findet das Scintillieren auch ohne Einw. von Ozon oder radioaktiven Substanzen statt, wird aber durch ozonisierte Luft sehr verstärkt. Alle Faktoren, welche die Sidotsche Blende zum Leuchten bringen, verstärken auch das Scintillieren. Man darf daher die Blende nur mit Vorsicht als Reagens auf radioaktive Stoffe benutzen. *M.*

F. Richarz und Rudolf Schenck. Weitere Versuche über die durch Ozon und durch Radium hervorgerufenen Lichterscheinungen [4]. — Es sollte festgestellt werden, ob eine Beziehung besteht zwischen dem Leuchten der Sidotblende einerseits durch Ozon und andererseits durch Radiumbestrahlung in Luft bzw. in Sauerstoff. Da Ra die Luft etwas ozonisiert, so wurde die Bestrahlung auch in einer CO_2-Atmo-

[1] Compt. rend. **138**, 748—751. — [2] Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 292—294. — [3] Ber. **37**, 3464—3467. — [4] Berl. Akad. Ber. **1904**, S. 490—493.

sphäre vorgenommen. Die Intensität des Leuchtens der Sidotblende war in CO_2 schwächer als in Luft. Demnach hängt ein Teil des Leuchtens mit der Ra-Strahlung zusammen, ein anderer ist aber auf das entstandene Ozon zurückzuführen. Dieser Teil ist ein Oxydationsleuchten, da die Sidotblende durch das Ozon zu Zinksulfat oxydiert wird. Andere Stoffe, die durch Ozon zum Leuchten angeregt werden, sind Terpentinöl, glasige As_2O_3, die Finger, Wolle, Papier, Leinwand, Watte. *M.*

Ciro Chistoni. Über die durch einen Blitz hervorgerufene induzierte Radioaktivität [1]). — Vf. fand, daß nach einem Blitzschlage die getroffenen Teile eines Kirchturmes induzierte *Radioaktivität* besaßen und fast 20 Tage lang behielten. Die induzierte Radioaktivität, welche durch die Funken einer Induktionsmaschine erzeugt war, verschwand binnen $^1/_2$ Stunde vollständig. *M.*

Henri Becquerel. Über das freiwillige Leuchten einiger Uransalze [2]). — Gewisse *Uransalze* leuchten im Dunkeln, und zwar zeigen die Salze dieses Phänomen am deutlichsten, welche durch Licht am stärksten zur Phosphorescenz angeregt werden. Am stärksten leuchtet das *Kaliumuranylsulfat*. Die entsprechenden Natrium- und Ammoniumdoppelsalze sind fast ebenso kräftig leuchtend. Schwächer sind Kaliumuranylchlorid und Ammoniumuranyloxalat. Das kristallisierte *Urannitrat* des Handels leuchtet sehr deutlich. Andere Präparate, Phosphate, Oxyde, Uranosalze, leuchten kaum im Dunkeln, mögen sie nach vorhergegangener Bestrahlung durch Licht phosphorescieren oder nicht. Um das Leuchten beobachten zu können, muß sich das Auge im Dunkeln ausgeruht haben und dem Salze genähert werden. Kaliumuranylsulfatkristalle, die mit Bogenlicht oder Radiumsalzen bestrahlt waren, leuchteten im Dunkeln nicht stärker als unbelichtete. Ebenso konnte keine Verstärkung bemerkt werden, als die Uransalze auf metallisches Uran gelegt wurden. Das Spektrum des ausgesandten Lichtes besitzt wahrscheinlich dieselben Banden, welche dem Phosphorescenzspektrum eigentümlich sind. Ein Vergleich konnte bisher wegen der Schwäche des Lichtes nicht ausgeführt werden. Eine photometrische Schätzung zeigte, daß die Intensität des Lichtes des Kaliumuranylsulfats ungefähr 20000 mal schwächer ist als diejenige eines Radiumpräparates, dessen Aktivität 1000000 mal größer ist. *M.*

Stefan Meyer und Egon R. v. Schweidler. Untersuchungen über radioaktive Substanzen. II [3]). — Es wurde das Verhalten von *Urannitratlsgg.* untersucht, um dieselben als Einheit und Vergleichsfl. für Radioaktivität zu benutzen. Dabei wurde das Bestehen von Proportionalität der Strahlung mit der Größe der Oberfläche und die Abhängigkeit derselben von Konz. und Schichtdicke festgestellt. Von einer Schichtdicke von 1 cm an ist die Strahlung unabhängig von derselben. Für eine gesättigte Lsg. ist der angenäherte Wert der Strahlung in absol. Einheiten gleich $88 \,.\, 10^{-15}$ Amp./cm^2. Ferner wurde die Zerlegung der radioaktiven Substanz in 2 Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther bestätigt. *M.*

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 548—550. — [2]) Compt. rend. **138**, 184—187. — [3]) Wien. Akad. Ber. **113**, 1057—1079.

Stanford Webster. Luminoskop zum Vergleich von Substanzen unter dem Einfluß von Radiumstrahlen [1]). — Dasselbe beruht auf demselben Prinzip wie das Taschenspinthariskop von William Crookes. Einzelheiten und Abbildungen siehe im Original. *B.*

J. Elster und H. Geitel. Über die Aufnahme von Radiumemanation durch den menschlichen Körper [2]). — Die ausgeatmete Luft enthält normalerweise keine aktive *Emanation* und besitzt kein gesteigertes Leitvermögen. Fortgesetztes Einatmen emanationhaltiger Luft speichert jedoch im menschlichen Körper merkliche Mengen von Emanation an, die zum Teil beim Ausatmen in aktive Luft wieder abgegeben wird. *M.*

A. Debierne. Über die Emanation des Actiniums [3]). — Die radioaktiven Erscheinungen, welche durch die Verbb. des *Actiniums* hervorgerufen werden, unterscheiden sich deutlich von denen der Radium- oder Thoriumverbb. Während die Energie der Radiumemanation in 4 Tagen auf die Hälfte des Wertes herabsinkt, geschieht dies bei der Actiniumemanation schon in 3,9 Sek. Dies ergab sich durch Messung des Ionisierungseffektes. Charakteristischer als dieser Ionisierungseffekt und seine Zeitkonstante ist die Eigenschaft der Actiniumemanation, feste Körper zu induzieren. Während die Ionisationsenergie der Emanation beständig abnimmt, geht die aktivierende Energie durch ein Maximum hindurch. Man kann daher annehmen, daß die zuerst aus dem Actinium gebildeten Emanationszentren die Gase zu ionisieren vermögen, aber nicht induzieren können. Indem sie verschwinden und sich umsetzen, kommen die aktivierenden Zentren zustande. Dadurch läßt sich dann die beobachtete Kurve der aktivierenden Energie nach der Zeit erklären. *M.*

A. Debierne. Über das Actinium [4]). — Vf. sucht sein *Actinium* mit dem Gieselschen *Emanium* zu identifizieren. *M.*

F. Giesel. Über Actiniumemanation [5]). — Es werden unberechtigte Ansprüche und Reklamationen Debiernes zurückgewiesen. *M.*

A. Debierne. Über das radioaktive Blei, das Radiotellur und das Polonium [6]). — Aus den Pechblenderückständen hat man durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lsg. drei radioaktive Stoffe ausfällen können, das Polonium, das Radiotellur und das Radioblei. Vf. hat versucht, aus größeren Pechblenderückständen das Radioblei zu gewinnen, und ist dabei zu dem Resultate gekommen, daß dieselbe radioaktive Substanz nacheinander die Eigenschaften des *Radiobleies*, des *Poloniums* und des *Radiotellurs* annahm. Er folgert, daß man zwischen diesen Substanzen keinen Unterschied machen darf, sondern daß in der Pechblende nur eine radioaktive Substanz existiert, welche als Polonium bezeichnet werden soll. Eine chemische Charakterisierung der radioaktiven Stoffe hält er nicht für ausreichend und einwandfrei, da nur minimale Quantitäten davon in den Mineralien enthalten sind und ihre Eigenschaften beim Fraktionieren leicht verdeckt wurden. Nur die Strahlung kann zur Identifizierung benutzt werden. Zum Schluß wird darauf hin-

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 1185. — [2]) Physik. Zeitschr. **5**, 729—730. — [3]) Compt. rend. **138**, 411—414; vgl. JB. f. 1903, S. 133. — [4]) Compt. rend. **139**, 538—540; Physik. Zeitschr. **5**, 732—734. — [5]) Physik. Zeitschr. **5**, 822—823. — [6]) Compt. rend. **139**, 281—283.

gewiesen, daß ein Radiobleinitratpräparat mehrere Jahre hindurch konstante Radioaktivität besaß, während ein Poloniumpräparat allmählich schwächer wurde. Die Konstanz der Aktivität scheint also von äußeren Bedingungen abzuhängen, die noch bestimmt werden müssen. *M.*

K. A. Hofmann. Zur Charakteristik des Bleies[1]). Antwort an Herrn Clemens Winkler[2]). — Vf. zeigt, daß beim Abrauchen von reinem Bleinitrat mit überschüssiger H_2SO_4 diese schon unterhalb 400° vollständig entweicht, so daß normales $PbSO_4$ zurückbleibt. Demnach sind die früheren Analysen des Vf. richtig und weisen auf das Vorhandensein eines radioaktiven Elementes hin, welches schwerer als Blei ist. *M.*

F. Giesel. Über den Emanationskörper (Emanium)[3]). — Die Untersuchung des Emanationskörpers durch Runge und Precht hat bestätigt, daß derselbe hauptsächlich aus Lanthan und Cer besteht. Der Emanationskörper enthält eine radioaktive Substanz, die vom Radium verschieden ist und Emanium heißen soll. Das *Emanium* scheint dem Lanthan verwandt zu sein. *M.*

F. Giesel. Über Emanium[4]). — Auf Grund einer Emanation, welche den zum Nachweis von α-Strahlen hervorragend geeigneten Sidotblendenschirm erregt, hat Vf. einer radioaktiven Substanz, die dem Lanthan verwandt ist, den Namen *Emanium* gegeben. Das Emanium scheint mit dem *Actinium* Debiernes identisch zu sein. Während jedoch die Aktivität der Emaniuminduktion nach 34,4 Min. auf die Hälfte sinkt, sind beim Actinium 40 Min. nötig. Ferner sind noch nicht die 3 Linien des Phosphorescenzlichtes des Emaniums beim Actinium aufgefunden worden. Vf. stellt ferner einige Versuche an, um einen Einblick in das Anwachsen der Aktivität zu gewinnen, und erhält hierbei Lsgg., welche anhaltend und kräftig β-Strahlen aussenden. Die Radiumemanation scheint Wasser zu zersetzen. *M.*

J. Hartmann. Über das Spektrum des Emaniumlichtes[5]). — Es wurden die Wellenlängen der 3 Linien bestimmt, welche das Spektrum des selbstleuchtenden *Emaniumbromids* aufweist. Die brechbarste Linie ist 4885,4 $\pm$ 0,1 mit der Intensität 10. Die beiden anderen sind 5300 $\pm$ 6 und 5909 $\pm$ 10 mit den Intensitäten 6 und 1. Wegen der merkwürdigen Form der ersten Emaniumlinie besteht vielleicht ein Zusammenhang dieses Spektrums mit dem Spektrum der neuen Sterne. *M.*

J. J. Taudin Chabot. Eine neue Radiation oder eine neue Emanation[6]). — Eine *Selenzelle* besitzt diejenige Radioaktivität, welche auf die Bromsilbergelatineschicht einwirkt. Diese Wirkung wird durch einen durch die Selenzelle hindurchgehenden elektrischen Strom erheblich verstärkt, durch Papier aber merklich aufgehalten. *M.*

Ed. Sarasin, Th. Tommasina und F. J. Micheli. Über die Entstehung der temporären Radioaktivität[7]). — Im Freien befindliche Drähte usw., die auf ein hohes elektrisches Potential gebracht sind, werden induziert radioaktiv. Diese *Radioaktivität* sinkt während der ersten 3 Std. pro Stunde auf den halben Wert, später sind dazu 5 bis

[1]) Ber. **37**, 2197—2198. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 180. — [3]) Ber. **37**, 1696—1699. — [4]) Daselbst, S. 3963—3966. — [5]) Physik. Zeitschr. **5**, 570—571. — [6]) Daselbst, S. 517. — [7]) Compt. rend. **139**, 917—920.

6 Std. und schließlich mehr als 20 Std. erforderlich. Die induziert radioaktiven Körper senden 2 Strahlungen von verschiedener Ladung aus. Die Entstehung einer induzierten Radioaktivität entspricht einer Ionisation, und diese Erscheinung ist auch umgekehrt. Demnach ist die induzierte Radioaktivität zurückzuführen auf die Absorption oder Adhäsion einer Emanation, die bei der Ionisation gebildet wird. *M.*

Th. Tommasina. Die Dosierung temporärer Radioaktivität für therapeutische Zwecke [1]). — Zur Dosierung temporärer *Radioaktivität* sind die Röntgenstrahlen sehr geeignet. Ein zu aktivierender Kranker z. B. wird in seinem Bett mit der Belegung einer Leidener Flasche und dem Pole eines Induktoriums verbunden, während die anderen Pole zur Erde abgeleitet sind. Auf diese Weise kann die umgebende Luft, die Bandagen usw. bis zu jedem beliebigen Grade aktiviert werden. Hierdurch läßt sich die Wirkung gewisser Medikamente und Mineralwässer vielleicht beschleunigen. *M.*

Th. Tommasina. Feststellung induzierter Radioaktivität auf Körpern durch die Emanation glühender Metalldrähte [2]). — Wird ein elektrisch geladener Metalldraht zur Rotglut erhitzt, so ionisiert er die umgebende Luft, er ist *pyroradioaktiv* geworden und sendet α-, β- und γ-Strahlen aus. *M.*

Th. Tommasina. Feststellung von Pyroradioaktivität [3]). — Glühender Pt-Draht sendet Strahlen aus, welche einen elektrisch geladenen Konduktor entladen. Die Intensität dieser „Pyrostrahlen" nimmt sofort ab, wenn der Heizstrom aufhört; durch Reiben zwischen den Fingern oder durch mehrstündige Ruhe wird aber der alte Wert wieder erreicht. Vf. glaubt, daß alle chemischen Substanzen unter gewissen Bedingungen Strahlen aussenden können, die man nicht immer auf das Vorhandensein von Ra zurückzuführen braucht. *M.*

Bertram B. Boltwood. Radium in Uranverbindungen [4]). — Vf. hat gefunden, daß der Radiumgehalt vieler Mineralien, bzw. ihre Radioaktivität dem Gehalte an Uran proportional ist. Dieses Resultat steht im Einklang mit den Ansichten J. J. Thomsons und Rutherfords, daß Ra durch Zerfall des Ur entsteht. *M.*

J. Hoffmann. Radium in Schlaggenwald [5]). — Für den in Schlaggenwald wieder auflebenden Bergbau könnte das dort vorkommende Radiummaterial eine willkommene Beigabe bilden. Es werden mehrere aktive Uranerze aufgezählt. *M.*

G. Martinelli und A. Sella. Radioaktivität der Puzzolanerde Roms [6]). — Vf. haben eine größere Anzahl von Puzzolanerden aus der Umgebung Roms untersucht und dieselben schwach radioaktiv gefunden. *M.*

S. M. Losanitsch. Die radioaktiven Cinnabaryte [7]). — Von serbischen Mineralien zeigten sich die Cinnabaryte von Avala und Bare radioaktiv, da sie auf die photographische Platte einwirkten. Von

---

[1]) Compt. rend. **139**, 728—729. — [2]) Daselbst **138**, 1157—1159. — [3]) Arch. ph. nat. [4] **17**, 589—596. — [4]) Engin. and Mining J. **77**, 756; Sill. Amer. J. [4] **18**, 97—103. — [5]) Zeitschr. pr. Geol. **12**. 123—127; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1289. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 156—158. — [7]) Ber. **37**, 2904—2906.

fremden Quecksilbererzen zeigte nur das „Ziegelerz" von Idria ein gleiches Verhalten. Die aktive Wirkung der Cinnabaryte rührt nicht von freiem Quecksilber her, sondern ist einem radioaktiven Element zuzuschreiben, welches *Radiomercur* genannt werden soll. Mit dem Ra ist es nicht identisch. *M.*

R. J. Strutt. Untersuchung der Radioaktivität gewisser Mineralien und Mineralwässer [1]). — Von den zahlreichen Mineralien, welche radioaktiv sind, ist nur die Pechblende ausführlich untersucht und die Ursache ihrer Radioaktivität genauer bekannt geworden. Da die analytische Untersuchung der Mineralien wegen der minimalen Mengen der radioaktiven Substanzen meistens erfolglos ist, so erhitzt Vf. die Mineralien und bestimmt den Intensitätsabfall der erhaltenen Emanation. Jede Emanation hat eine bestimmte Zeitkonstante, durch welche sie identifiziert werden kann. In dieser Untersuchung hat Vf. keine neue Emanation finden können, denn die Resultate ließen sich stets auf Thorium und Uran zurückführen. Dabei ist aber zu beachten, daß geringe Mengen einer neuen Emanation neben viel Thorium- oder Radiumemanation nicht auf diesem Wege entdeckt werden können. Nach der genauer angegebenen Versuchsmethode wurden 8 Mineralien untersucht. Die Zeitkonstante der erhaltenen Emanation lag zwischen 3,48 bis 4,05. Die Emanationsmengen der einzelnen Mineralien sind sehr verschieden. Der Malakon enthält merkwürdigerweise neben Helium auch Argon, ebenso wie ein Meteorit von Augusta Co., Virg. Die Mineralien wurden auch auf Thoriumemanation untersucht. Dabei stellte es sich heraus, daß nur ein norwegischer Monazit diesen Stoff lieferte, und zwar nur wenig. Ein Thoritkristall entwickelte dagegen Ströme von Thoriumemanation. Merkwürdigerweise enthielten einige Monazitvarietäten, die reich an He waren, so gut wie keine Emanation. — Im zweiten Teile der Abhandlung wird der rote Eisenniederschlag der King's-Quelle zu Bath untersucht, der reichlich *Ra-Emanation* lieferte. Auch bei anderen Quellen wurde dies Vorkommen bestätigt. Neben der Ra-Emanation tritt in dieser Quelle auch noch He auf. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über die Radioaktivität von Erdarten und Quellsedimenten [2]). — Vff. beschreiben zuerst ausführlich den zur Untersuchung benutzten App. und die benutzten Methoden. Bei der Auswahl der zu untersuchenden Substanzen wurde vor allem auf tonhaltige Erden Rücksicht genommen, die nach früheren Erfahrungen merkliche *Radioaktivität* zeigen. Hohe Radioaktivität zeigten die Tone, die durch Verwitterung des Marburger Basaltes entstanden waren. Noch stärker waren Tonproben von Capri, von denen Höhlenlehm sogar den Fango von Battaglia übertrifft. Damit im Zusammenhange steht die hohe Leitfähigkeit der Luft über Capri. Die Untersuchung der Sedimente aus Thermalquellen ergab, daß diese im allgemeinen stärker radioaktiv sind als Fangoschlamm. Ferner ist die Aktivität um so geringer, je weiter entfernt der Ort des Absitzens des Schlammes von der Quelle ist. Aus dem Schlamm entwickeln sich große Mengen einer Emanation, so daß auch das Thermalwasser damit durchsetzt ist, wie

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 191—197; Phil. Mag. 8, 618—619. — [2]) Physik. Zeitschr. 5, 321—325

früher gefunden wurde. Eine chemische Untersuchung des Schlammes kann vorläufig aus Mangel an Material nicht vorgenommen werden. Merkwürdigerweise hat die Kurve des Abfalles der induzierten Aktivität für den Thermalschlamm (Baden-Baden) eine andere Form als die für Ra oder Th gültige. Die salzsaure Lösung des Fangoschlammes liefert beim Fällen mit Chlorbaryum einen aktiven Niederschlag von $BaSO_4$, dessen Radioaktivität in 100 Tagen auf $^2/_3$ der ursprünglichen Wirksamkeit zurückgeht. Durch Elektrolyse der salzsauren Lsg. erhält man auf der Kathode aktive Schichten, deren Wirksamkeit konstant zu bleiben scheint. Sie geben keine Emanation aus und wirken stark auf die photographische Platte. *M.*

P. Curie und A. Laborde. Über die Radioaktivität der Gase, welche sich aus den Thermalwässern entwickeln [1]). — Vf. haben die Gase einer großen Anzahl von heilkräftigen Quellen auf ihre *Radioaktivität* hin untersucht und ihre Intensitäten miteinander verglichen. *M.*

Ch. Moureu. Über die chemische Zusammensetzung der radioaktiven Gasgemische, die sich aus einigen Thermalquellen entwickeln [2]). — Vf. hat die Untersuchung von 12 Quellgasen vorgenommen, indem er den N und O absorbierte und den Rest spektroskopisch analysierte. In fast allen Fällen konnte He deutlich nachgewiesen werden. *Ba.*

Bertram B. Boltwood. Über die Radioaktivität natürlicher Wässer [3]). — Heißes Wasser nimmt aus Uranmineralien mehr *Radiumemanation* auf als kaltes. Daher werden die natürlichen Wässer schon durch kurze Berührung mit Mineralien radioaktiv, welche auch nur Spuren von Uranmineralien enthalten. Wenn Mineralwässer Spuren von Radium enthalten (Bath, Baden-Baden), so ist dies auf die zersetzende Wirkung dieser Wässer infolge ihrer hohen Temperatur und infolge des Vorhandenseins von chemischen Substanzen zurückzuführen. *M.*

J. J. Thomson. Gegenwart radioaktiver Substanz in gewöhnlichen Stoffen [4]). — Vf. untersuchte im Anschluß an frühere Untersuchungen verschiedene Wasserproben auf ihre *Radioaktivität* und kommt zu dem Resultat, daß Spuren von Ra auf der Erde allgemein verbreitet sind. Eine sehr große Anzahl von Salzen und Metallen macht das Wasser nicht radioaktiv, da sie keine Emanation an dasselbe abgeben. Immerhin scheint die Fähigkeit zur Aussendung ionisierender Strahlung eine verbreitete Eigenschaft zu sein. *M.*

Franz Müller. Einige Beobachtungen über die radioaktive Substanz im „Fango“ [5]). — Vf. hat in einem Fangolager Beobachtungen angestellt und gefunden, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit der Luft im Fangokeller eine überaus große war, daß die Leitfähigkeit der aus dem Fangolager angesaugten Luft stark erhöht war, und daß die Emanation aus dem Fango induzierte *Radioaktivität* hervorruft. Die Abklingungskurve dieser induzierten Radioaktivität ähnelt am meisten der des Radiums. *M.*

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1150—1153. — [2]) Daselbst **139**, 852—855. — [3]) Sill. Amer. J. **18**, 378—387. — [4]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, V, 391—397; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1512. — [5]) Physik. Zeitschr. **5**, 357—363.

Albert Gockel. Über die in Thermalquellen enthaltene radioaktive Emanation[1]). — Vf. hat das Wasser von Tarasp, Lenk und Baden (Aargau) auf das Vorhandensein von *radioaktiver Emanation* untersucht. Er weist darauf hin, daß derartige Untersuchungen an Ort und Stelle ausgeführt werden müssen. Denn frisches Wasser erwies sich stärker emanationshaltig als verschicktes. *M.*

F. Henrich. Über ein radioaktives Gas in den Wiesbadener Thermalquellen[2]). — Die heiße Quelle des Badehauses Adler-Krone zu Wiesbaden ist radioaktiv. Das Gas dieser und auch anderer Quellen ist photographisch und elektrometrisch wirksam und enthält H_2S. Das Gas wirkt stark entladend, unabhängig davon, ob das Elektroskop positiv oder negativ geladen ist. Durch Analyse wurde die Zus. des Gases ermittelt; es bestand aus CO_2, N_2, Spuren H_2S, Spuren O_2. Der radioaktive Teil des Gases ist der *Radiumemanation* ähnlich. Ebenso wie das Gas ist auch der Sinter radioaktiv. *M.*

Siegm. Saubermann. Die Radioaktivität des Franzensbader Moores[3]). — Vf. kommt zu dem Schlusse, daß das Moor Spuren von dauernd aktiven Salzen enthält, die wohl aus den hervorsprudelnden Thermen stammen dürften. *M.*

Heinrich Mache. Über die im Gasteiner Wasser enthaltene radioaktive Emanation[4]). — Das Gasteiner Thermalwasser ist ungemein reich an Emanation. Es wurde das Abklingen der radioaktiven Emanation in Luft und im Wasser untersucht. Im Wasser kann nur eine sehr geringe Menge radiumhaltiger Substanz vorhanden sein. Ferner wurde das für jede Emanation charakteristische Abklingungsgesetz der induzierten Aktivität untersucht. Eine analoge Untersuchung mit dem Wasser der Wiener Hochquelleitung und Vergleiche mit anderen Resultaten führen zu dem Schlusse, daß alle bisher untersuchten Quellwässer wirklich *Radiumemanation* enthalten, die aus radiumhaltigen Mineralien im Innern der Erde stammt. *M.*

R. Nasini. Untersuchungen über Radioaktivität in Beziehung zur Anwesenheit von Helium[5]). — Vf. hat seit dem Jahre 1894 mit Anderlini und Salvadori eine Reihe von Untersuchungen über das Vorkommen von Argon, Helium und eventuell neuen Gasen in italienischen Quellen usw. angestellt. *Helium* wurde in bemerkenswerter Menge in den Suffionen von Larderello und in geringerer Menge in der Therme von Abano gefunden. Wegen des Zusammenhanges zwischen Helium und Radioaktivität wurde auch hierauf geprüft. Vincentini fand, daß der Schlamm von Abano noch stärker radioaktiv ist als der von Battaglia. Pellini bestätigte dies und fand, daß durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer salzsauren Lösung des Schlammes ein stark aktiver Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von H_2SO_4 wurde ein schwacher aktiver Niederschlag erhalten. Durch Elektrolysieren konnte nichts Entscheidendes erhalten werden. Anderlini hat besonders die Prodd. der Larderellosuffionen untersucht, ebenso den $BaSO_4$-Niederschlag eines Vesuvfelsens und den Rückstand des Clitunno. *M.*

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 594. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1757—1760. — [3]) Chemikerzeit. 28, 1170—1171. — [4]) Physik. Zeitschr. 5, 441—444. — [5]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, I, 217—218.

R. Nasini. Untersuchungen über die radioaktive Substanz in Beziehung zur Anwesenheit von Helium [1]). — Pellini hat den Fango von Abano weiter untersucht und es wahrscheinlich gemacht, daß die Radioaktivität auf *Radium* zurückzuführen ist. Anderlini hat das Gas der Larderellosuffionen und ebenso die Emanation und den Fango dieses Vorkommens weiter auf seine Radioaktivität hin geprüft. *M.*

H. A. Bumstead und L. P. Wheeler. Über die Eigenschaften eines radioaktiven Gases aus dem Grund- und Oberflächenwasser [2]). — Das radioaktive Gas, welches im Wasser aus der Umgebung New Havens gefunden wird, scheint mit der *Radiumemanation* identisch zu sein. Die Dichte der Radiumemanation, die durch Diffusion bestimmt wurde, ist ungefähr viermal so groß als die des CO_2. Aus Hg konnte kein radioaktives Gas erhalten werden. Die Vff. schreiben die positiven Resultate Strutts der Unreinheit des verwendeten Quecksilbers zu. *M.*

Heinrich Freiherr Rausch von Traubenberg. Absorption der Emanation des Freiburger Leitungswassers und der Radiumemanation durch verschiedene Flüssigkeiten [3]). — Es wurde festgestellt, daß sich die *radioaktive Emanation* wie ein Gas verhält und dem Henry-Daltonschen Gesetze gehorcht. *M.*

F. Himstedt. Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen [4]). — Aus einer Reihe von Versuchen zieht Vf. den Schluß, daß sich in unserer Erde weitverbreitet radioaktive Stoffe finden, von denen eine gasförmige Emanation ausgeht, die dann von Wasser und Erdölen absorbiert wird und mit ihnen an die Oberfläche kommt. Von hier aus verbreitet sie sich in die Luft. Da diese Emanation mit der des Ra identisch zu sein scheint, so müssen radiumhaltige Erze weit verbreitet sein, und man kann die Frage aufwerfen, ob das *Radium* infolge seiner Wärmeentwickelung nicht bei der Erklärung der Erdtemperatur in Betracht zu ziehen wäre. *M.*

F. Himstedt. Über die radioaktive Emanation der Wasser- und Ölquellen [5]). — Quellwässer und Erdöle, die an der Quelle gleich zur Untersuchung kamen, enthielten stets eine Emanation, die dem Daltonschen bzw. dem Henryschen Gesetze gehorcht. Die emanationshaltigen Flüssigkeiten treten unter Aufnahme oder Abgabe von Emanation mit der umgebenden Luft ins Gleichgewicht, wodurch sich alle beobachteten Erscheinungen erklären lassen. Der Kondensationspunkt der Emanation liegt zwischen —147 und —154° und entspricht so der Kondensationstemperatur der *Radiumemanation.* Wahrscheinlich ist die beobachtete Emanation identisch mit derjenigen des Ra. *M.*

E. F. Burton. Über ein aus Rohpetroleum gewonnenes radioaktives Gas [6]). — Frisches Rohpetroleum enthält ein stark radioaktives Gas, das große Ähnlichkeit hat mit der *Radiumemanation*, der *Quecksilberemanation* und den Emanationen der Thermalwässer. Seine Radioaktivität sinkt in 3,125 Tagen auf die Hälfte seines Wertes. Es erzeugt eine induzierte Radioaktivität, deren Zerfallgeschwindigkeit derartig ist, daß sie in ungefähr 35 Min. auf den halben Wert sinkt. Vielleicht sind

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 367—368. — [2]) Sill. Amer. J. [4] **17**, 97—111. — [3]) Physik. Zeitschr. **5**, 130—134. — [4]) Daselbst, S. 210—213. — [5]) Ann. Phys. [4] **13**, 573—582. — [6]) Physik. Zeitschr. **5**, 511—516.

im Rohpetroleum Spuren einer radioaktiven Substanz enthalten, welche beständiger als Radiumemanation ist. *M.*

A. Kufferath und W. Merckens. Neue Strahlen in Harzen[1]?. — Vff. bestreiten auf Grund eigener Versuche, daß Kolophonium, Abietinsäure, Kopalharz, Mastix usw. irgend welche photographisch wirksamen Strahlen aussenden. Die Einw. ist vielmehr rein chemischer Natur, wie gezeigt wird. *M.*

Stöckert. Neue Strahlen in Harzen[2]?. — Die negativen Resultate Kufferaths und Merckens'[3]) berechtigen nicht zu dem Schlusse, daß die Harze keine photographisch wirksamen Strahlen aussenden. Jedoch rühren diese nicht direkt von den Harzen, sondern von H_2O_2 her, das sich an der Oberfläche bildet und Strahlen bzw. eine Ionenwirkung besitzt, die allerdings nicht durch Glas hindurchgeht. *M.*

J. Elster und H. Geitel. Über die radioaktive Substanz, deren Emanation in der Bodenluft und der Atmosphäre enthalten ist[4]. — Der eine der Vff. hat Messungen der *Radioaktivität* der freien Atmosphäre am Nordabhang der Alpen gemacht, während der andere verschiedene Erdarten des Harzes untersuchte. Es ergab sich, daß die Radioaktivität der Luft von den Alpen gegen die Nordsee hin abnimmt und innerhalb des Alpengebietes von der Höhe unabhängig zu sein scheint. Ferner zeigten sich die untersuchten Tone und die hindurchgegangene Luft radioaktiv, während Humusboden derselben Stelle versagte. Ebenso war auch das Muttergestein der Tone, Tonschiefer, inaktiv, so daß wahrscheinlich erst die Verwitterung den Austritt der Emanation in die Luft bewirkt. Noch stärker radioaktiv als diese Tone ist der Fangoschlamm von Battaglia, aus dem auf chemischem Wege ein stark aktives Präparat erhalten werden konnte, einmal durch Fällung durch $BaCl_2$ bei Ggw. von Sulfaten und zweitens an der Kathode durch Elektrolyse. Das Ergebnis der chemischen Untersuchung und die physikalischen Eigenschaften der induzierten Aktivität weisen darauf hin, daß das aktive Prinzip des Fango und der anderen Erdarten höchstwahrscheinlich das *Radium* selbst ist, das im Innern der Erde vorhanden ist. Die Emanation des Radiums geht zum Teil direkt in die Atmosphäre, zum Teil aber in die Thermalwässer. Es scheint schließlich, daß der Radiumgehalt mit der Tiefe wächst und in vulkanischen Produkten besonders hoch ist. *M.*

Albert Gockel. Radioaktive Emanationen in der Atmosphäre[5]. — Vf. hat mit dem Elster-Geitelschen Apparate in Freiburg (Schweiz) Bestimmungen des Gehaltes der Atmosphäre an *radioaktiver Emanation* ausgeführt. Das Mittel von 150 zur Mittagszeit ausgeführten Bestimmungen ergab den Gehalt zu $A = 84$. Ein Vergleich mit den Elster-Geitelschen Resultaten ergibt, daß der Gehalt der Atmosphäre an radioaktiver Emanation von der Nordsee nach den Alpen hin zunimmt. Der höchste bei Föhnwetter beobachtete Wert war $A = 420$, der kleinste $A = 10$. In den ersten Morgenstunden nimmt A zu, um dann von 9^h a. bis 5^h p. konstant zu bleiben. A scheint unabhängig zu sein von

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1095—1097. — [2]) Daselbst, S. 1671. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Physik. Zeitschr. **5**, 11—20; vgl. JB. f. 1903, S. 135. — [5]) Physik. Zeitschr. **5**, 591—594; vgl. JB. f. 1903, S. 135.

Temperatur, Feuchtigkeit, Wind und Bewölkung. Hingegen steigt *A* mit zunehmendem Luftdruck. Der größte Teil der Emanation scheint nicht aus dem Boden, sondern aus den höheren Schichten zu stammen. Eine Anzahl Messungen wurde auch auf dem Brienzer Rothorn vorgenommen. *M.*

H. A. Bumstead. Atmosphärische Radioaktivität [1]). — Die radioaktive Substanz, die durch einen negativ geladenen Draht der Luft von New Haven entzogen wird, ist zum Teil, wenn nicht gänzlich, auf *Radium* und Thorium zurückzuführen. Die Untersuchung des Abklingens dieser Radioaktivität ergab, daß noch geringe Mengen einer noch unbekannten Emanation darin vorhanden sein müssen. *M.*

Augusto Righi. Über einige Erscheinungen in Luft, die durch radioaktive Körper ionisiert worden ist [2]). — Vf. hat eine Art Elektrometer konstruiert, bei dem eine isolierte aufgeladene horizontale Metallspitze einem Goldblättchen gegenübersteht, und untersucht ionisierte Luft damit. *M.*

Charles Nordmann. Kontinuierliche Registrierung der Ionisation von Gasen und der Radioaktivität durch Methoden, die auf Spannungsverlust beruhen [3]). — Vf. hat einen „Ionographen" konstruiert, um den Ionisationszustand von Gasen zu registrieren. *M.*

Elektrochemie. Leitfähigkeit.

Heinrich Danneel. Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1902. 9. Jahrgang [4]). — Der umfangreiche Jahresbericht bringt eine sehr sorgfältig zusammengestellte Übersicht über die wissenschaftlichen und praktischen elektrochemischen Arbeiten des Jahres 1902, wobei der Begriff der Elektrochemie im weiteren Sinne gefaßt ist und auch die Grenzgebiete aus der physikalischen Chemie umfaßt. Der Inhalt ist in zwei große Kapitel, den wissenschaftlichen Teil und die angewandte Elektrochemie, geteilt. Im wissenschaftlichen Teil finden zunächst die Erörterungen über die allgemeinen Fragen des Gebietes ihren Platz. An die Referate über Unterricht, Laboratoriumsbeschreibungen, Vorlesungsversuche, App. schließt sich die Übersicht über die Arbeiten, in welchen zu den herrschenden Theorien Stellung genommen wird. Hierauf wird über die spezielleren Untersuchungen berichtet, welche in den folgenden Unterabteilungen abgehandelt werden: Leitfähigkeit und Zustand der Lsgg., Chemische Energie und elektrische Energie, Polarisation und Elektrolyse, Elektrische Erscheinungen in Gasen. Der zweite Teil des Berichtes, welcher die angewandte Elektrochemie umfaßt, behandelt die Stromerzeugung, danach die elektrochemischen Verfahren und Prodd. — Metalloide, Metalle und organische Verbb. —, ferner die Alkalielektrolyse und Bleichmaterialien, die App. für die elektrochemische Technik und schließlich die Galvanotechnik und verwandte Gebiete. *Kp.*

---

[1]) Sill. Amer. J. [4] 18, 1—11. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 233—240. — [3]) Compt. rend. 138, 1596—1599. — [4]) Groß 8°. IX und 750 Seiten. Halle a. S., Wilhelm Knapp, 1904.

J. J. Thomson. Elektrizität und Materie. Autorisierte Übersetzung von G. Siebert[1]). — Unter dem Titel „Elektrizität und Materie“ hat J. J. Thomson Vorlesungen zusammengefaßt, welche er für die Silliman-Stiftung an der Yale-Universität im Mai 1893 gehalten hat. Es ist mit großem Danke zu begrüßen, daß die Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg u. Sohn sich entschlossen hat, diese Vorlesungen zum Gegenstande des 3. Heftes ihrer Sammlung „Die Wissenschaft“ zu machen, da hierdurch der Inhalt der beiden vorhergehenden Hefte[2]) auf das glücklichste ergänzt wird. Der geistvolle Vf. setzt in der vorliegenden Vortragsreihe in genialer Weise die Faradayschen Vorstellungen über die Kraftlinien und die Kraftröhren in Verb. mit den Elektronen, welche er *Korpuskeln* nennt, und damit mit den Kathoden-, Becquerel- und Röntgenstrahlen. Die gewonnenen Beziehungen werden zu Spekulationen über die Entstehung der Atome aus den Elektronen oder Korpuskeln benutzt und somit ein enger Zusammenhang zwischen Elektrizität und Materie konstruiert. Auf die vielen außerordentlich feinen Einzelheiten, welche in den Ausführungen des Vfs. enthalten sind, kann hier nur hingewiesen werden. Die inhaltreiche Schrift wird jedem Leser eine Fülle von Anregungen hinterlassen. *Kp.*

Emil Abel. Fortschritte der technischen Elektrochemie im Jahre 1903[3]). — Nach einleitenden Worten über die Bedeutung der theoretischen Forschung, insbesondere der Thermodynamik, für die chemische Technik, werden die Fortschritte der technischen Elektrochemie in folgenden Kapiteln behandelt: Metalle; Metalloide; Anorganische Verbb.; Organische Verbb.; Öfen, Elektroden, Apparate, Vorrichtungen usw.; Galvanoplastik und Galvanostegie; Elektroanalyse. *A.*

Heinrich Mache. Zur Definition der spezifischen Ionengeschwindigkeit[4]). — Die Gleichung von Thomson über den Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Ladung und Masse eines Ions, seiner mittleren Weglänge und seiner Geschwindigkeit bringt Vf. in Zusammenhang mit einer von Rieke aufgestellten Formel über die spez. Ionengeschwindigkeit und leitet daraus auf rein mathematischem Wege eine neue Formel über die Ionengeschwindigkeit ab. Die hohen Geschwindigkeiten, welche die Träger der Kathodenstrahlen aufweisen, nötigen zur Annahme, daß gegenüber diesen allerdings sehr klein angenommenen Teilchen die Moll. des Gases sich so verhalten, als ob sie bis zu einem gewissen Grade durchdringbar wären. *H. D.*

E. Bloch. Über die Messung der Beweglichkeiten in Gasen mit einer Nullmethode[5]). — Ein cylindrisches Rohr enthält in seiner Achse zwei cylindrische Elektroden von gleichem Durchmesser, aber verschiedener Länge. Schickt man durch das Rohr ein ionisiertes Gas und legt an dasselbe wachsende Potentiale an, so wächst das Potential der längeren Elektrode zuerst schneller als das der kürzeren. Bei einer

---

[1]) Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien, Heft 3. Groß 8°. VI und 100 Seiten. Mit 19 eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [2]) Vgl. diesen JB., S. 149 u. 179. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 977—982, 1013—1018, 1051—1058. — [4]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 137—140. — [5]) Compt. rend. **138**, 1492.

bestimmten Spannung wird die Zunahme gleich, und von da an wächst das Potential des längeren Rohres langsamer. Aus der Spannung, bei welcher der Zuwachs beider Elektroden gleich ist, und der Menge des hindurchströmenden Gases lassen sich die Ionengeschwindigkeiten im Gase berechnen. *H. D.*

Paul Langevin und Eugène Bloch. Über die Leitfähigkeit von Gasen in einer Flamme[1]). — Die Beziehung $\varepsilon = \frac{\alpha}{4\pi(k_1 + k_2)}$, die das Verhältnis zwischen der Wiedervereinigung der Ionen zu der Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen darstellt, hat eine einfache Bedeutung, denn sie gibt das Verhältnis der Zahl der wiedervereinigten Ionen zu der Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen verschiedenen Vorzeichens an. Bei Röntgenstrahlen ist ε zu etwa $^1/_4$ gefunden worden und verändert sich mit dem Druck in einer der Theorie entsprechenden Weise. Eine von Bloch ausgearbeitete Methode zur Messung von ε bei Röntgenstrahlen wurde zur Messung der durch Phosphor erzeugten Ionen modifiziert. Wegen der kleinen Beweglichkeit derselben muß ε nahe an 1 liegen. Man fand aber wegen der Unvollkommenheit der Methode größere Werte. Vff. beschreiben eine andere Methode zur Messung von ε für Gase, die in eine Flamme eingeblasen wurden. Die Beweglichkeit der Ionen ist hier sehr klein, die besten Bestimmungen ergaben für ε Werte in der Nähe von 0,7. ε ist also der Theorie entsprechend kleiner als 1 und kommt der 1 näher als im Falle der Röntgenstrahlen, wie die kleine Beweglichkeit der Ionen voraussehen ließ. *H. D.*

F. L. Tuffts und J. Stark. Elektrische Strömung in Flammen zwischen nahen Elektroden[2]). — In Fortsetzung der Arbeit von Tuffts[3]) brachten Vff. Pt-Elektroden in eine KCl-haltige Flamme und bestimmten bei verschiedenen Elektrodenabständen die Beziehung zwischen Stromstärke und Spannung. Bei mehr als 2 mm Abstand sind Stromstärke und Spannung bis etwa 250 Volt hin proportional. Aber auch bei kleineren Abständen herrscht Proportionalität, wenn der eingeführte Salzdampf gut leitet und die Temperatur nicht über Weißglut liegt. Bei hohen Temperaturen haben bei Abständen unter 1 mm die Kurven auch in der reinen Bunsenflamme einen Wendepunkt. Die sogenannte totale Sättigung des elektrischen Stromes läßt sich nicht erreichen. Vff. glauben, daß die *Elektrochemie der Flamme* einen ebenso großen Umfang annehmen wird wie die Elektrochemie der Lsgg., nur daß im ersteren Falle die Theorie wegen des Vorhandenseins negativer Elektronen neben den elektrolytischen Ionen komplizierter sein wird. — Kalkelektroden geben bei Rot- und Weißglut reichlich negative Ionen ab, und die Stromstärkespannungskurven zeigen hier stets einen Wendepunkt. Überschreitet man diesen, so wächst die Stromstärke stark an, das Kathodenglühlicht wird verstärkt, und es tritt leicht ein Lichtbogen auf, und zwar bei um so niedrigerer EMK, je kleiner der Elektrodenabstand ist. *H. D.*

Erich Marx. Über die Flammenleitung[4]). — Fortsetzung einer Polemik gegen Stark und Starke, besonders über die Frage, ob die

[1]) Compt. rend. **139**, 792—794; vgl. JB. f. 1903, S. 142. — [2]) Physik. Zeitschr. **5**, 248. — [3]) Daselbst, S. 157. — [4]) Daselbst, S. 298—300; Verh. Deutsch. physik. Ges. **6**, 121—126.

negativen Elektrizitätsträger in der Flamme Elektronen oder Ionen von elektrolytischem Charakter sind. Die Tatsache, daß zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit v des negativen Stromträgers in der K- und Na-Flamme und dem Atomgew. a von K oder Na die Beziehung $v\sqrt{a} = const.$ herrscht, beweist, daß für die Geschwindigkeit des negativen Trägers nicht etwa das durch Hydrolyse entstandene OH-Ion maßgebend sein kann, sondern daß sie vielmehr vom Alkalimetall selbst abhängig sein muß, daß also die Frage *für* die Elektronentheorie entschieden ist. Die weitere Polemik beschäftigt sich mit der Frage nach der Vol.- bzw. Oberflächendissoziation und der erfolgreichen Anwendung der Poissonschen Gleichung. *H. D.*

G. Moreau. Über die thermische Ionisation von Salzdampf[1]). — Erhitzt man Salz auf 1000°, indem man es durch eine glühende Porzellanröhre führt, so wird der Dampf leitend und bleibt leitend bis zu gewöhnlicher Temperatur. Die Leitfähigkeit hängt von der Natur des Salzes und seiner chemischen Konstitution ab. Bei bestimmter Konz. ist der Strom, der zwischen zwei in den Dampf gestellten Elektroden übergeht, proportional der Spannung des Kondensators, gelangt aber bei Erhöhung der Spannung zu einem Grenzwert. Dieser Grenzwert ist proportional der Konz. der verdampften Lsg., solange sie verd. ist, gelangt aber bei hoher Konz. zu einem weiteren Grenzwerte um so schneller, je kleiner die Leitfähigkeit von vornherein war. Kaliumsalze sind am leitfähigsten, und unter ihnen sind KJ, KCl, KBr und KNO_3 3- bis 4mal so leitfähig als andere K-Salze. Das Faradaysche Gesetz gilt nicht. Die Leitfähigkeit steigt mit der Temperatur der Porzellanröhre. Die Ionisation ist nicht die der Flammengase, denn im Gegensatz zu ihnen ist der Einfluß des Säureradikals nicht klein. *H. D.*

G. Moreau. Über eine neue Art von Ionen[2]). — In Fortsetzung der Arbeit des vorigen Referates findet Vf., daß bei den oben genannten sehr leitfähigen K-Salzen die Beweglichkeiten der positiven und negativen Ionen gleich sind. Für eine bestimmte Konz. verändert die Leitfähigkeit sich schnell mit der Entfernung von der erhitzten Zone, was nicht von der Temperaturänderung herrührt, sondern von der Wiedervereinigung der Ionen. Die Beweglichkeit vergrößert sich mit abnehmender Konz., ungefähr im Verhältnis der Quadratwurzel der letzteren bei den sehr ionisierbaren K-Salzen und weniger schnell bei den anderen. Die Größenordnung der Leitfähigkeit ist ungefähr die der Flammengase. *H. D.*

W. Elworthy. Ein neuer Ozonapparat[3]). — Der App. unterscheidet sich von demjenigen von Siemens dadurch, daß die Elektroden nicht durch W. gekühlt werden, sondern daß die zu ozonisierende Luft den App. schnell genug passiert, um die für die Ausbeute schädliche Erwärmung zu vermeiden. Um genügende Ozonkonz. zu erhalten, läßt Vf. die abgekühlte ozonisierte Luft zum zweiten Male seinen App. passieren. Der App. wird beschrieben, und seine Vorzüge werden durch Zahlen erläutert. *H. D.*

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1268—1269. — [2]) Daselbst **139**, 916—917. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. **11**, 1—5.

W. Nernst und F. von Lerch. Über die Verwendung des elektrolytischen Detektors in der Brückenkombination [1]). — Taucht man in verd. H_2SO_4 2 Pt-Elektroden (die Anoden möglichst klein), die mit einer Gleichstromquelle verbunden sind, so daß ein geringer Strom hindurchgeht, so erhöht sich dieser Strom erheblich, sowie der Gleichstrom mit Wechselstrom überlagert wird. Dieser „Detektor" kann zur Erkennung schwacher Wechselströme dienen, und da die Gleichstromstärke nach Aufhören des Wechselstromes sofort wieder auf ihren ursprünglichen Wert zurückkehrt, kann er als Nullinstrument für Leitfähigkeits- oder D. C.-Messungen mit schnellen Schwingungen dienen. Vff. haben mit dem Detektor und mit der Nernstschen Methode (Benutzung von Teslaschwingungen in der Brückenkombination) die D. C. von Chloroform, Äthyläther, Äthylalkohol und W. zu demselben Werte gefunden, wie nach den älteren Nernstschen und Drudeschen Methoden. Ferner wird gezeigt, daß Widerstände von 40 bis 1100 Ohm sich auf einige Promille genau bestimmen lassen. *H. D.*

E. Lohr. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Natriums mit der Induktionswage [2]). — Nach der von Wien [3]) angegebenen Methode und mit der Wienschen Induktionswage wurde an sorgfältig gereinigten Platten die Leitfähigkeit gemessen. Die Theorie der Wage wird eingehend gegeben. Im Mittel fand Vf. für die Leitfähigkeit des *Natriums* $\lambda_{18,7} = 21{,}5 \,.\, 10^{-6}$. Die Temperaturformel lautet:

$$\lambda_t = \lambda_{18}\,(1 - 0{,}004\,336\,t). \qquad H.\ D.$$

Arciero Bernini. Über den Einfluß der Temperatur auf die elektrische Leitfähigkeit des Kaliums [4]). — Vf. bestimmte die spez. Leitfähigkeit und fand einen Sprung derselben bei einer nahe an 62^0 liegenden Temperatur, aus 25 Versuchen im Mittel $62{,}04^0$, die als der Smp. des *Kaliums* angesehen werden kann. Für die spez. Leitfähigkeit ergab sich 14,155 bei 0^0 und 5,698 bei 130^0. Zwischen 0^0 und dem Smp. ist der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit kleiner als zwischen dem Smp. und 130^0, derselbe beträgt etwa 0,005. *H. D.*

Franz Streintz. Fehlerquellen bei Bestimmung des elektrischen Widerstandes von Bleisuperoxyd [5]). — Mißt man den Widerstand von *Bleisuperoxyd*, indem man es zwischen 2 platinierte Elektroden einpreßt, so erhält man durch entstehende Risse zu große Widerstände. So erhielt Vf. z. B. den spez. Widerstand 8,5 Ohm. Durch eine besondere Methode vermied Vf. diesen Übergangswiderstand und fand 2,23 Ohm, glaubt aber, daß auch diese Zahl nur eine obere Grenze darstellt. *H. D.*

F. Streintz. Erwiderung auf die Bemerkungen von E. van Aubel zu meinen Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit gepreßter Pulver [6]). — Aubel hat aus seinen Messungen des spez. Widerstandes von geschmolzenem Bleiglanz (bei Zimmertemperatur $2{,}9 \,.\, 10^{-4}$, Temperaturkoëffizient $+ 0{,}0041$) einen Widerspruch gegen die früheren Messungen von Streintz gefolgert. Vf. erörtert, daß dieser Widerspruch auf ein Mißverständnis zurückzuführen sei. *H. D.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] **15**, 836—841. — [2]) Wien. Akad. Ber. **113**, IIa, 911—923. — [3]) Ann. Phys. [3] **49**, 306 (1893). — [4]) Physik. Zeitschr. **5**, 406—410; Nuovo Cimento [5] **6**, 1903. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 414—415. — [6]) Physik. Zeitschr. **5**, 159—160.

F. E. Smith. Über die Konstruktion einiger Quecksilbernormalwiderstände mit einer Bestimmung des Temperaturkoëffizienten des Widerstandes von Quecksilber[1]). — Vf. bestimmte den Widerstand des Hg in 11 sehr sorgfältig kalibrierten Glasröhren auf einige Millionstel genau nach mehreren Methoden. Vf. fand, daß der als internationales Ohm bezeichnete Widerstand der Reichsanstalt um 0,00002 Ohm größer ist als die internationale Einheit des National physical Laboratory. Der auf konstantes Vol. umgerechnete Temperatureinfluß ergab sich zu

$$R_T = R_0(1 + 0{,}00088788\,T + 0{,}0000010564\,T^2) \text{ bzw.}$$
$$R_T = R_0(1 + 0{,}00088776\,T + 0{,}0000010376\,T^2),$$

je nachdem, ob er aus Messungen in Jenenser 16'''-Glas oder aus solchen in grünem Hartglas unter Berücksichtigung der Glasausdehnung berechnet ist. *H. D.*

Th. Groß-Charlottenburg. Kühlvorrichtung für elektrische Widerstände, die durch ein veränderliches Quecksilberniveau geregelt werden. [D. R.-P. Nr. 153685][2]). — In dem die Elektroden und das Hg enthaltenden Gefäß befindet sich ein die Kühlfl. zuführendes Rohr, das mit einem Längsschlitz versehen ist, der sich zweckmäßig von der Eintrittsstelle der Fl. nach dem anderen Ende hin erweitert, so daß die Elektroden bei jedem Stande des Hg ihrer gesamten wirksamen Länge nach von der Kühlfl. bestrichen werden. *Bsch.*

Gebr. Ruhstrat. Über eine Konstruktion von Doppelwiderständen[3]). — Zwei Schieferstücke sind einander parallel an 2 Metallbügeln, die zugleich als Füße dienen, angebracht, von denen das eine mit dickem Constantandraht von 20 bis 30 Ohm, das andere mit dünnem von 1200 bis 1500 bewickelt ist. Auf jedem Widerstande schleift ein Kontakt, der auf einer Schieberstange beweglich ist. Die Anschlußklemmen sind an den Widerstandsträgern angebracht. Sind die Drähte hintereinander geschaltet, so läßt sich durch Verschiebung der beiden Kontakte jede beliebige Spannung herausgreifen. Bei Parallelschaltung der Widerstände ermöglicht die Verschiebung des Kontaktes auf der dünndrahtigen Wickelung eine sehr feine Regulierung des Widerstandes. Ferner können die Widerstände auch getrennt benutzt werden. *B.*

R. Hofelt-Berlin. Elektrischer Widerstand. [D. R.-P. Nr. 151959][4]). — Die pulverförmige Widerstandsmasse ist zwischen festen, die Stromzuführung zu der pulverförmigen Widerstandsmasse vermittelnden Kohlenplatten angeordnet, die ihrerseits behufs Wärmeableitung in inniger Berührung mit Metallplatten stehen. *Bsch.*

O. Frölich-Wilmersdorf-Berlin. Elektrischer, in kaltem Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen. [D. R.-P. Nr. 149034, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 148457][5]). — Der Widerstand besteht aus Mischungen von kalt leitenden Carbiden und kalt nicht leitenden Oxyden, namentlich CaO, BaO, MgO, Al_2O_3 und deren Silikaten, zum Zwecke, die Leitfähigkeit zu verringern und das Entstehen von Rissen beim Erkalten möglichst zu vermeiden. *Bsch.*

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 239—243. — [2]) Patentbl. **25**, 1500. — [3]) Zeitschrift Elektrochem. **10**, 93—94. — [4]) Patentbl. **25**, 1164. — [5]) Daselbst, S. 362.

O. Frölich-Wilmersdorf-Berlin. Elektrischer, in kaltem Zustande den Strom leitender Heizwiderstand für elektrische Heizvorrichtungen. [D. R.-P. Nr. 149035, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 148457] [1]). — An Stelle des im Hauptpatente genannten Calciumcarbids können auch andere in kaltem Zustande leitende Carbide, z. B. Ba-, B- oder Si-Carbid, Verwendung finden. *Bsch.*

A. Guntz. Über die elektrischen Widerstandsöfen [2]). — Vf. hat in einer früheren Veröffentlichung [3]) infolge einer unklaren Ausdrucksweise einer Broschüre von Heräus falsche Angaben über die Heräusschen Widerstandsöfen gemacht, indem er die zum Anheizen eines Ofens nötige Wattmenge als Wattverbrauch hingestellt hat, welch letzterer im Betriebe, wenn der Ofen schon warm ist, aber halb so groß ist wie beim Anheizen. *H. D.*

H. N. Morse und J. C. W. Frazer. Ein neuer elektrischer Ofen; verschiedene andere Anwendungen der elektrischen Heizung für den Laboratoriumsgebrauch [4]). — An der Hand vieler Figuren wird ein neuer Laboratoriumsofen beschrieben, der die Form eines Tiegels hat, in dessen Wänden der zur Heizung dienende stromdurchflossene Pt-Draht im Zickzack hin und her geht. Zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Temperatur ist eine bestimmte Wattmenge nötig. Geht nun in dem Ofen eine endotherme oder exotherme Rk. vor sich, so ist die zur Aufrechterhaltung der Temperaturen nötige Wattmenge größer bzw. kleiner. Dieser Unterschied gibt ein Maß für die Wärmetönung der Rk., und man kann dieselbe somit bei hohen Temperaturen messen. Die Genauigkeit der Messung wird besonders durch die Ausstrahlung und durch die Zeitdauer verschlechtert, die erforderlich ist, um Temperaturgleichgewicht zwischen innen und außen herzustellen. Vff. umgeben den Ofen deshalb mit einer leitenden Substanz (Graphit), deren Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Steigt die Temperatur der Außenwand des Ofens, so steigt auch die Leitfähigkeit dieser Schicht, und es geht mehr Strom durch sie hindurch und infolgedessen weniger durch den Platindraht. Vff. beschreiben die zum Aufbau solcher Öfen benutzten Platten genauer. *H. D.*

L. Kahlenberg. Neue Untersuchungen über die Theorie der elektrolytischen Dissoziation [5]). — Vf. polemisiert in einer Reihe von Angriffen gegen die Dissoziationstheorie. Nach seiner Auffassung ist der Auflösungsvorgang von derselben Natur wie chemische Einw., und chemische Verbb. sind die Spaltungsprodukte von Lsgg., welche bestimmten kräftigen Einww., den sogenannten Reinigungsprozessen, unterworfen werden. So ist ein chemischer Vorgang ein Spezialfall von Auflösung, und der Lösungsvorgang ist der allgemeine Fall gegenseitiger Beeinflussung von Körpern, welche einander anziehen. Eine verd. Lsg. ist ein Grenzfall. Die abnormen Werte der Mol. Geww. gelöster Stoffe sind ein Maß der Affinität zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel und stehen außer Beziehung zu der vermeintlichen Dissoziation; die Berechnung mol. Leitfähigheiten beruht auf der irrtümlichen Annahme,

[1]) Patentbl. **25**, 362. — [2]) J. chim. phys. (Guye) **1**, 607—608. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 147. — [4]) Amer. Chem. J. **32**, 93—119. — [5]) Chem. News **90**, 292.

daß das Lösungsmittel an der Leitung unbeteiligt ist. Vf. zeigt durch neue Bestimmungen des osmotischen Druckes, daß dieser sowohl von der Natur der Membran wie der Fl. abhängt und in keiner Weise mit den Forderungen der Gasgesetze in Einklang zu bringen ist. Auch hier ist ebenso wie in Lsgg. die Affinität die maßgebende Größe. *Ba.*

Julius Stieglitz und Ira H. Derby. Untersuchung von Hydrolyse durch Leitfähigkeitsmessungen[1]). — Für die Bestimmung des Hydrolysengrades in wäss. Lsgg. der Salze schwacher Basen ist die rascheste Methode die Leitfähigkeitsmessung. Da die Leitfähigkeit der Base meist vernachlässigt werden kann, so setzt sich diejenige der Lsg. zusammen aus einem von unverändertem Salz und einem von der abgespaltenen Säure herrührenden Anteile. Bezeichnet x den Hydrolysengrad, M_v die mol. Leitfähigkeit der Lsg., μ_v diejenige des unveränderten Salzes, so ist z. B.

$$M_v = (1 - x)\,\mu_v + x \cdot \mu_{HCl}$$

oder

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{HCl} - \mu_v}.$$

Unter μ_{HCl} hatte Walker, von dem diese Ableitung herrührt, die Leitfähigheit einer HCl von der Gesamtkonz. des Salzes, also bei Annahme 100%iger Hydrolyse verstanden, während spätere Autoren die Leitfähigkeit bei der tatsächlichen Konz. der freien HCl oder gar die bei unendlicher Verdünnung einsetzten. Vf. zeigt, daß nur die erstgenannte Berechnung richtig sein kann. Denn der Ionisationsgrad der HCl ist durch das gleichzeitig anwesende Salz beeinflußt, und da beide in äquivalenten Lsgg. annähernd gleich dissoziiert sind, so ist für den Dissoziationsgrad der HCl die Gesamtkonz. maßgebend. Durch Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von KCl + HCl einerseits, solchen von Anilinchlorhydrat und HCl anderseits bestätigt Vf. die Richtigkeit dieser Berechnungsart. *A.*

Willy Hechler. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Lösungen unter 0°[2]). — Die von Kohlrausch aus Beobachtungen Déguisnes abgeleitete Beziehung, daß Leitfähigkeit und Viskosität verd. wäss. Lsgg. bei — 39° C Null würden, wird vom Vf. durch Bestimmungen an NaCl-, NaJ-, KCNS-, $KC_2H_3O_2$-Lsgg., dann an Mischungen von $KNO_3 + NH_4CNS$, $NH_4NO_3 + KCNS$ bei — 21° und an drei verschieden konz. $CaCl_2$-Lsgg. bei — 34° experimentell zu prüfen gesucht. Der App. zur Messung der Fluidität war dem von Heydweiller benutzten sehr ähnlich, während die elektrischen Widerstandsmessungen in dem Kohlrauschschen Widerstandsgefäß ausgeführt wurden. Da bei verd. Lsgg. starke Unterkühlung nicht zu erreichen war, so mußte, allerdings unter Einbuße der Möglichkeit, auf das Verhalten verd. Lsgg., auf welche sich die Kohlrauschsche Angabe bezieht, extrapolierend schließen zu können, mit konz. Lsgg. gearbeitet werden. Die Berechnung der Leitfähigkeit und der Fluidität geschah nach der Slotteschen Formel, nach welcher diese $a\,(t + x)^b$ ist. Aus einem sehr ausführlichen Zahlenmaterial ist ersichtlich, daß für beide

---

[1]) Amer. Chem. J. 31, 449—458. — [2]) Ann. Phys. [4] 15, 157—173.

Größen Berechnung und Beobachtung sehr nahe übereinstimmen. Die Werte für a, x und b sind in nebenstehender Tabelle für die verschiedenen Lsgg. zusammengestellt. x, welches den Abstand des Konvergenzpunktes vom Nullpunkte darstellt, liegt durchgehends tiefer, als erwartet wurde. Zu beachten ist aber, daß die in der Formel vorkommenden Konstanten von dem Temperaturintervall abhängig sind, auf welches die Formel angewendet wurde. Für das Gebiet von + 2 bis 34°, auf welches sich die Kohlrauschsche Ableitung erstreckt, wird $x = 38,5$, beim Intervall 0 bis 100° $x = 43,252$, für 0 bis 8° $x = 58,112$, welch letzterer Wert den aus der Tabelle ersichtlichen schon nahe liegt. Man kann daraus schließen, daß es nicht angängig ist, aus der nur für ein bestimmtes Temperaturintervall gültigen Formel auf die tatsächliche Lage des Konvergenzpunktes zu extrapolieren. Auch Beobachtungen und Berechnungen bezüglich der Nullfluidität von Amylalkohol mahnen zur Vorsicht. Jedenfalls können, wie schon Kohlrausch hervorhebt, die Kurven an diesem kritischen Punkte die Abscissenachse nicht schneiden, sondern nur tangential treffen, da man sonst zu negativen physikalischen Größen käme. Die Lösung der Frage, ob sämtliche Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven vom gleichen Punkte ab tangential zur Abscissenachse verlaufen und wo dieser Punkt liegt, muß noch weiteren systematischen Versuchen anheimgestellt bleiben; hierzu werden sich $CaCl_2$-Lsgg. verschiedener Konz. gut eignen. Vf. bespricht kritisch die Resultate anderer Forscher, insbesondere die von Kunz[1]), die jedoch gleichfalls bezüglich der Art der Extrapolation Bedenken erregen. *E. A.*

Lösung	Spez. Gew.	Gehalt in Proz.	Annähernde Normalität	a		x		b	
				Leitfähigkeit	Fluidität	Leitfähigkeit	Fluidität	Leitfähigkeit	Fluidität
$CaCl_2$	1,276	30,28	7,0	$7,550 . 10^{-2}$	$6,064 . 10^{-2}$	64,053	52,855	1,752	1,549
$CaCl_2$	1,295	32,22	7,6	$5,493 . 10^{-2}$	$7,784 . 10^{-3}$	64,201	63,006	1,793	1,939
$CaCl_2$	1,299	32,53	7,7	$2,022 . 10^{-2}$	$4,373 . 10^{-5}$	69,819	89,966	2,011	2,932
$NaCl$	1,170	22,30	4,5	$4,529 . 10^{-2}$	—	66,681	—	1,892	—
NaJ	1,785	59,50	10,0	$7,054 . 10^{-2}$	$3,572 . 10^{-5}$	58,629	79,619	1,844	3,130
$KCNS$	1,347	—	—	$3,839 . 10^{-1}$	$1,197 . 10^{-4}$	70,801	[103,94]	1,500	2,697
$5 NH_4NO_3 + 113 KCNS$	1,300	—	—	$3,682 . 10^{-2}$	—	71,812	—	1,519	—
$9 KNO_3 + 67 NH_4CNS$	1,125	—	—	$3,811 . 10^{-2}$	$3,427 . 10^{-1}$	70,534	53,783	1,530	1,278
$C_2H_3O_2K$	1,267	49,8	6,5	$8,775 . 10^{-3}$	—	57,712	—	2,179	—

[1]) Inaug.-Diss. Zürich 1902.

Noyes und Coolidge. Elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen[1]. *Ba.*

O. F. Tower. Die Überführungszahl der Schwefelsäure[2]. — Es ist anzunehmen, daß bei zweibasischen Säuren, bei denen zwei Arten von Dissoziationen möglich sind, die Überführungszahl sich im Gegensatz zu einbasischen Salzen und Säuren sehr mit der Konz. ändert. Vf. bestimmte in einem einfachen App. die *Überführungszahl von H_2SO_4-Lsgg.* verschiedener Konz. bei verschiedenen Temperaturen. Die Mittelwerte aus vielen Bestimmungen enthält folgende Tabelle:

Konzentration	Temp. 8°	Temp. 20°	Temp. 30°
Normal	—	187,7	—
1/2 Normal . .	—	186,9	—
1/5 „ . . .	—	180,5	—
1/10 „ . . .	164,4	176,4	191,7
1/20 „ . . .	163,7	179,1	191,6
1/50 „ . . .	168,1	180,9	191,2

Die Überführungszahl nimmt also mit wachsender Konz. erst ab, dann zu. Der Temperaturkoëffizient ist im Mittel 1,1 Proz. Aus den neuesten Leitfähigkeitsmessungen von Jones und Douglas erhält man für Λ_∞ bei 18° 356,5, während Kohlrausch bei der Verdünnung 2000 den Wert 368 beobachtete. Vf. berechnet die Beweglichkeit des SO_4''-Ions aus den vorliegenden Überführungsmessungen und erhält folgende Tabelle:

Elektrolyt	Λ_∞	n	l'	l''
K_2SO_4	135,5	0,504	68,3	67,2
$CaSO_4$	122,0	0,559	68,2	53,8
$CuSO_4$	118,0	0,625	73,7	44,3

in der die letzten beiden Spalten die Beweglichkeiten der Ionen enthalten. l' ist wahrscheinlich = 70 anzunehmen. Verrechnet man diesen Wert mit der Überführungszahl des H_2SO_4 bei 18° = 0,1766, so erhält man für Λ_∞ von H_2SO_4 396 und für die Beweglichkeit des H-Ions bei 18° 326. Noyes und Sammet erhielten aus Überführungsmessungen an HCl den Wert 330; Kohlrausch nahm 1898 als wahrscheinlichsten Wert 318 an. *H. D.*

Richard Lorenz und G. Fausti. Notiz über die Bestimmung einer Überführungszahl bei der Elektrolyse eines geschmolzenen Salzpaares[3]. — Die Versuche wurden angestellt in dem Tonzellenapp., wie er in der Arbeit von Helfenstein[4] beschrieben ist. Zunächst wurde eine Schmelze von KCl und NaCl mit wenig $PbCl_2$ elektrolysiert. Am

[1] Amer. Chem. Soc. J. 26, 134; vgl. JB. f. 1903, S. 152. — [2] Amer. Chem. Soc. J. 26, 1039—1065. — [3] Zeitschr. Elektrochem. 10, 630—633. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 23, 313.

Ende des Versuches zeigte sich, daß sich im Kathodenraum weniger Blei vorfand, als sich nach Abzug der ausgeschiedenen Menge berechnete. Das Blei war als komplexes Ion nach der Anode gewandert. Es wurden nun Schmelzen von KCl und $PbCl_2$ untersucht, um die Überführungszahl des Alkalis zu bestimmen. Vff. geben zwei Versuche an, nach denen die Überführungszahl des Kaliums in dieser Doppelsalzschmelze ungefähr bei 0,3 liegt. *Fu.*

F. Kohlrausch und E. Grüneisen. Das Leitvermögen wässeriger Lösungen für Elektrolyte mit zweiwertigen Ionen [1]. — Vff. bestimmten die Leitfähigkeit der Salze: $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgCl_2$, $Pb(NO_3)_2$, K_2SO_4, Li_2SO_4, $K_2C_2O_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $CuSO_4$, $CaCrO_4$, MgC_2O_4. Aus den Tabellen über die Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen ergibt sich, daß die 1×1 wertigen Salze sehr gut der Formel $\frac{\Lambda_0 - \Lambda}{\Lambda^p} = c \cdot m^{1/2}$ gehorchen. Λ ist das zur Konz. m (g-Äq./Liter) gehörige Äquivalentleitvermögen, Λ_0 ist das nach dieser Formel extrapolierte Äquivalentleitvermögen bei unendlicher Verdünnung, p und c sind dem Salze eigentümliche Konstanten. Über die hieraus berechneten Ionenbeweglichkeiten siehe weiter unten. Blei hat eine bemerkenswert große Beweglichkeit; Hydrolyse ist unwahrscheinlich; die mechanische Beweglichkeit der $Pb(NO_3)_2$-Lsgg. ist verhältnismäßig groß. Die Probe auf das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen ergab Gültigkeit des Gesetzes bei $Ba^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Die Leitfähigkeit der Elektrolyte mit zweiwertigen Ionen gehorcht obiger Formel nicht, und Λ_∞ läßt sich nicht daraus extrapolieren. Dafür aber gehorchen sie sowohl wie die 1×1 wertigen Salze der Formel $\Lambda_0 - \Lambda = P\sqrt{m}$. Die Formel wird mit der anderen identisch im Grenzfall sehr kleiner Konzz. Es gilt also der Satz: Der Gang des Leitvermögens stimmt in großer Verdünnung mit der Annahme, daß der Abfall des Äquivalentleitvermögens von seinem im W. geltenden größten Grenzwerte der Quadratwurzel aus der Konz. proportional ist. Wenn man $\Lambda / \Lambda_0 = \alpha$ als elektrolytischen Dissoziationsgrad bezeichnet, kann man hierfür sagen: Die Abweichung des Dissoziationsgrades von 1 ist in sehr verdünnter Lsg. der Quadratwurzel aus der Konz. proportional. — Aus den so berechneten Werten von Λ_0 gewinnt man die Ionenbeweglichkeiten:

1/2 Ba	1/2 Sr	1/2 Ca	1/2 Mg	1/2 Zn	1/2 Cd	1/2 Cu	1/2 Pb	1/2 SO_4
55,10	51,54	51,46	45,94	46,57	47,35	47,16	61,10	68,14

1/2 C_2O_4	1/2 CrO_4
(62,6)	(72)

Sie sind im Durchschnitt um 1 Proz. anders als die nach der ersten Formel gewonnenen, und die Probe auf das Gesetz der unabhängigen Beweglichkeit fällt infolge der Einbeziehung des $MgSO_4$ weniger günstig aus. Die Beweglichkeiten 2wertiger Ionen sind also noch unsicher. *H. D.*

F. Kohlrausch und F. Mylius. Über wässerige Lösungen des Magnesiumoxalats [2]. — Magnesiumoxalat hat eine Löslichkeit von

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1215—1222. — [2]) Daselbst, S. 1223—1227.

0,3 g/l. Bei der Bestimmung der Löslichkeit durch Leitfähigkeitsmessungen zeigte sich ein sehr geringer Temperatureinfluß auf die Löslichkeit, außerdem die auffällige Tatsache, daß man Lsgg. mit 300maliger Übersättigung darstellen kann. Die Messung des Leitvermögens gab einen sehr starken Abfall der Leitfähigkeit mit der Konz. Während K_2SO_4 und $K_2C_2O_4$ bei Lsgg. von 0,001 Äq./l etwa den Dissoziationsgrad 0,95 und bei 0,2 Äq./l 0,67 haben, fällt der Dissoziationsgrad von $MgSO_4$ auf 0,58 für 0,001 Äq./l und auf 0,09 für 0,2 Äq./l. Es ist also nicht die Oxalsäure, die den starken Abfall erzeugt. Der Temperaturkoëffizient der Leitfähigkeit sinkt mit der Konz. Dieses alles ist durch eine äußerst große Neigung des Mg zur Polymerisation zu erklären. Auch für die Trägheit bei der Sättigung ist das Mg verantwortlich, denn dieselbe findet sich auch bei MgF_2. Solche Trägheit bei dem Erreichen des Sättigunggleichgewichts findet man nur bei mehrwertigen Ionen. Ganz besonders träge sind die Oxalate aller 2wertigen Metalle. *H. D.*

F. Kohlrausch und F. Henning. Über das Leitvermögen der Lösungen von Radiumbromid[1]). — Unter der Annahme der Formel $RaBr_2 + 2H_2O$ für das kristallisierte Salz und des Atomgew. 225 wird das Leitvermögen zwischen $^1/_{12000}$ und $^1/_{20}$ n-Konz. bestimmt und im Einklang mit den chemischen Verwandten gefunden. Für unendliche Verdünnung wird $\Lambda = 125$ extrapoliert und daraus die Beweglichkeit für $^1/_2$Ra $= 57,4$ gefunden. Vff. diskutieren die Sicherheit ihrer Ergebnisse und kommen zu dem Schlusse, daß Verunreinigungen die Zahlen nicht wesentlich entstellt haben können. *Ba.*

Richard Ehrenfeld. Über die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit von Salzlösungen durch Alkalilauge[2]). — In einer früheren Arbeit[3]) hat der Vf. gefunden, daß, wenn man NaOH zu gewissen organischen Salzen tropft, die Leitfähigkeit erst ab-, dann zunimmt, wie es bekanntlich bei der Titration von Säuren der Fall ist. Er schloß daraus, daß die Methylengruppe $H^{\cdot}$ abspaltet. Bei den vorliegenden neuen Versuchen stellte sich aber heraus, daß dasselbe bei allen Salzen der Fall ist, wo Base und Säure, aus denen das Salz gebildet ist, verschiedene Dissoziationsgrade (also verschiedene Stärke) haben. Bei KCl tritt es nicht ein, weil HCl und KOH gleiche Dissoziationsgrade haben, wohl aber bei NaCl, KNO_3 usw. Ursache scheint die Hydrolyse zu sein. Ist die Säure des Salzes stärker als seine Base, so sind in der scheinbar neutralen Lsg. mehr $H^{\cdot}$- als OH'-Ionen vorhanden. Dieselbe Erscheinung tritt ein, wenn Säure zugetropft wird zu einem Salze, bei dem die Base die stärkere ist, wie z. B. K_2SO_4 und Na_2SO_4 bei wachsendem Säurezusatz ein Minimum der Leitfähigkeit durchlaufen. *H. D.*

D. Helbig und G. Fausti. Studien über flüssige Chlorwasserstoffsäure als elektrolytisches Lösungsmittel[4]). — Das HCl hat bei seinem Sdp.$_{760}$ eine eigene spez. Leitfähigkeit von $0,167 \cdot 10^{-6}$, also von derselben Größenordnung wie reinstes Wasser. Von den von Vff. unter-

---

[1]) Ber. Phys. Ges. **2**, 144—146. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 3—9. — [3]) Daselbst **9**, 335. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 30—37.

suchten Salzen löst sich nur $SnCl_2$, das aber die Leitfähigkeit der Säure nicht erhöht; flüssiges HCl scheint also keine Dissoziationskraft zu haben. Vff. beabsichtigen, die Versuche bei gewöhnlicher Temperatur unter erhöhtem Druck fortzusetzen. *H. D.*

W. A. Plotnikow. Das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen in Brom [1]). *H. D.*

James Wallace Walker. Ionisierung und chemische Verbindung [2]). — Der weitaus größte Teil unserer Anschauungen über den Mechanismus der chemischen Rkk. stützt sich auf die Annahme, daß nur Ionen chemisch reagieren können. Durch Leitfähigkeitsmessungen folgert nun Vf., daß bisweilen umgekehrt chemische Rkk. der Grund für eine stattfindende Ionisierung sein können. In Anlehnung an schon bekannte *Leitfähigkeitsmessungen* von $FeCl_3$ in o-Nitrotoluol wird die Leitfähigkeit von $AlCl_3$ in Lsgg. von o-Nitrotoluol und Anisol bestimmt. Während im ersteren Lösungsmittel die mol. Leitfähigkeit mit der Verdünnung steigt, fällt sie in Anisollsg. In Gemischen von Chlf. mit Alkyljodiden löst sich $AlCl_3$ glatt auf, und die Lsg. leitet gut. Zusatz von Naphtalin oder Bzl. zur Lsg. in Äthylbromid erhöht die Leitfähigkeit. Daraus folgt, daß Fll., die man gewöhnlich als nicht dissoziiert bezeichnet, durch Auflösen von anderen Stoffen in ihnen leitend werden, offenbar, weil Verbb. des Lösungsmittels mit dem gelösten Stoff entstehen. *H. R.*

James Wallace Walker, Douglas McIntosh und Ebenezer Archibald. Ionisierung und chemische Verbindung in den flüssigen Halogenhydriden und in Schwefelwasserstoff [3]). — Eine außerordentlich große Anzahl der verschiedensten organischen Körper werden in flüssiger HCl, HBr, HJ und H_2S untersucht und in zahlreichen Fällen gute Leitfähigkeiten beobachtet, während die Körper in W. oder A. keine Elektrolyte sind. Die Ionisierung wird als Folge einer chemischen Verb. mit dem Lösungsmittel aufgefaßt, und zwar auf Grund potentieller Valenzen. Man kann also durch die Methode der Leitfähigkeitsmessungen erkennen, ob eine Verb. vorliegt oder nicht. Im allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit in der Reihenfolge der Lsgg. in HCl, HBr, HJ ab. *H. R.*

D. McIntosh und B. D. Steele. Über die flüssigen Hydride von Phosphor, Schwefel und der Halogene als leitende Lösungsmittel [4]). — NH_3, H_2O und HF sind die einzigen bisher systematisch in bezug auf Lösungsvermögen und Leitfähigkeit untersuchten Hydride. Die Hydride von S, Cl, Br, J und P lösen organische NH_4-Salze leicht und geben gut leitende Lsgg. Die einzigen anorganischen Stoffe, die ll. sind, sind HCl, HBr und H_2S. Als Vorbereitung zu den Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Reihe wichtiger physikalischer Konstanten bestimmt, von denen umstehende Tabelle einen Auszug wiedergibt. Außerdem wurden die Dampfdruckkurven bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen und daraus die in umstehender Tabelle angegebenen Smpp. und Sdpp. berechnet.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 220—236; vgl. JB. f. 1903, S. 158 f. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 1082—1098. — [3]) Daselbst, S. 1098—1105. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 450—453; vgl. JB. f. 1903, S. 159.

	HCl	HBr	HJ	H_2S	H_3P
Schmelzpunkt	—	— 86,0	— 50,8	—	—
Siedepunkt	— 82,9	— 68,7	— 35,7	— 60,1	— 86,2
Dichte beim Sdp.	1,195	2,157	2,799	0,964	0,774
Assoziationsfaktor	1,5	1,0	1,0	1,1	1,4
Oberflächenenergie $\gamma v^{2/3}$	223,5	214,4	355,1	328,0	265,3
(bei der Temperatur)	(190°)	(189°)	(231°)	(200°)	(180°)
Temperaturkoëffizient derselben	— 1,47	— 2,03	— 1,99	— 1,91	— 1,70
Viskosität η	0,477	0,851	1,353	0,454	—
(bei der Temperatur)	(188,2°)	(199,4°)	(236,4°)	(209,8°)	—
Temperaturkoëffizient derselben	— 0,88	— 0,57	— 0,70	— 1,10	—

Ebenso wurden die Oberflächenenergie, sowie auch die Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Von den letzteren beiden sind in obiger Tabelle nur einige Werte ausgewählt. *H. D.*

E. A. Archibald und D. McIntosh. Die verflüssigten Hydride von Phosphor, Schwefel und der Halogene als Lösungsmittel[1]). — In den im vorigen Referate genannten Hydriden lösen sich Metallsalze jedenfalls nur in Spuren. Von organischen Substanzen lösen sich die Aminsalze, Amidosäuren, einige Alkaloide unter den Stickstoffverbb., Alkohol, Äther, Ketone, Phenol und einige sauerstoffhaltige organische Säuren und Ester, und zwar nur solche Stoffe, die ein Element enthalten, welches höhere Wertigkeit annehmen kann (O, S, N). Die mol. Leitfähigkeit wuchs enorm mit der Konz. In keinem Falle konnte ein ähnliches Verhalten wie das der wäss. Lsgg. gefunden werden. Selten leiten die Lsgg. besser als eine 0,04 n-KCl-Lsg. Die Temperaturkoëffizienten sind meist positiv, und die Versuche weisen darauf hin, daß die gelöste Substanz die Leitfähigkeit übernimmt, daß also der organische Teil Dissoziation erleidet und nicht etwa der anorganische. *H. D.*

E. C. Franklin und Hamilton P. Cady. Über die Ionengeschwindigkeit in flüssigen Ammoniaklösungen[2]). — Vff. geben eine historische Übersicht über Leitfähigkeitsmessungen in fl. NH_3 als Lösungsmittel, sowie über die von Lodge, Whetham, Abegg und Steele ausgearbeitete Methode, die Ionengeschwindigkeit aus dem Fortschritt der Grenzen zu ermitteln, die von der zu messenden Salzlsg. und einer dahinter geschalteten anderen Lsg. gebildet werden. Vff. beschreiben einen sehr sinnig ausgedachten App. zur Anwendung dieser Methode für fl. NH_3. Durch einen automatischen Temperaturregler wurde die Fl. auf 0,2° genau bei — 34° gehalten. Gemessen wurden Alkalisalze. Als hinter dem zu messenden Ion herwandernde, als sog. Indikatorionen, dienten Hg, Pb, Cu oder Bi, die alle langsamer wandern als die Alkaliionen. Als Indikatorion von der Kathode her eignet sich am besten das Pyridinanion, welches die an ein Indikatorion zu stellenden Anforderungen erfüllt. Vff. geben die Beweglichkeiten, d. h. die Geschwindigkeit der Ionen in cm/sec, im Potentialgefälle 1 Volt/cm für

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 454—455. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 499—530.

die Ionen $NH_4^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, NO_3', Cl', Br' und J', bei verschiedenen Verdünnungen und verschiedenen Salzen. Bei NH_4NO_3, KNO_3, NaCl und NaBr ist die Ionengeschwindigkeit unabhängig von der Konz.; bei NH_4Cl und NH_4Br wächst dagegen die Anionengeschwindigkeit mit der Konz. Nach der Gleichung von Kohlrausch ist $U_0 + V_0 = \frac{\Lambda\infty}{96540}$. Vergleicht man die Summe der nach obiger Methode gemessenen Beweglichkeiten (U_0 die des Kations, V_0 die des Anions bei unendlicher Verdünnung) mit den aus Leitfähigkeitsmessungen extrapolierten Werten von $\Lambda\infty$, so erhält man folgende Tabelle:

Salz	$\Lambda_\infty/96540$	U_0	V_0	$U_0 + V_0$	
NH_4NO_3	0,00311	0,00133	0,00176	0,00309	2,4
KNO_3	0,00350	0,00175	0,00176	0,00351	2,7
$NaNO_3$	0,00309	0,00131	0,00176	0,00307	2,8
NaCl	0,00313	0,00131	0,00180	0,00311	2,7
NaBr	0,00313	0,00131	0,00176	0,00307	2,7
$AgNO_3$	0,00306	0,00111	0,00176	0,00287	2,5

Die letzte Reihe zeigt, daß das Verhältnis zwischen dem $\Lambda\infty$ von NH_3-Lsgg. bei — 33° und dem von wäss. Lsgg. bei + 18° konstant, und zwar 2,6 ist. Das wichtige Resultat der Tabelle ist die Anwendbarkeit des Kohlrauschschen Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen auf Ammoniaklsgg. Überführungsmessung von NH_4NO_3 ergab die Überführungszahl des Anions = 0,58. Vff. berechnen aus U_0 und V_0 die Überführungszahlen für einige andere Salze. *H. D.*

Harry C. Jones. Die Bedeutung des Maximums in den Leitfähigkeitskurven von Kraus bei hoher Temperatur[1]). — Kraus fand, daß Lsgg. in Methyl- und Äthylalkohol mit steigender Temperatur ein Maximum der Leitfähigkeit durchlaufen, und zwar bei 150° in Methylalkohol und 100° in Äthylalkohol. Noyes und Coolidge[2]) fanden, daß die Leitfähigkeit wäss. Lsgg. bis zu Temperaturen von 306° steigt und daß der Dissoziationsgrad sinkt. Vf. ist der Ansicht, daß man zwischen 306° und der kritischen Temperatur auch hier ein Maximum finden wird. Die Geschwindigkeit der Ionen erhöht sich, die Assoziation des Lösungsmittels und somit seine Dissoziationskraft erniedrigt sich. Es wird ein Maximum auftreten, wenn diese beiden Einflüsse sich gegenseitig aufheben. *H. D.*

Harry C. Jones und H. P. Basset. Bestimmung der relativen Geschwindigkeit der Ionen von Silbernitrat in Mischungen von Alkoholen mit Wasser und über die Leitfähigkeit solcher Lösungen[3]). — Von verschiedenen Forschern ist gefunden worden, daß sich die Leitfähigkeit in Mischungen von Lösungsmitteln nicht nach den Mischungsgesetzen aus denjenigen in den beiden reinen Lösungsmitteln berechnen läßt. Vff. bestätigen diesen Befund bei Mischungen von W. mit Äthyl- und Methylalkohol, indem sie die Leitfähigkeiten von $AgNO_3$ bei verschiedenen Verdünnungen in Mischungen verschiedener Zusammensetzung

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 484—485. — [2]) JB. f. 1903, S. 152 f. — [3]) Amer. Chem. J. **32**, 409—445.

bei 0 und 25° bestimmen. In Methylalkohol-Wassergemischen durchläuft die Leitfähigkeit mit zunehmendem Alkoholgehalt ein Minimum, welches bei 0° bei 50 Proz. und bei 25° bei etwa 70 Proz. liegt. Bei Äthylalkohol ist ein Minimum nicht vorhanden, aber die Kurve scheint darauf hinzudeuten, daß bei noch niedrigerer Temperatur als bei 0° das Minimum erscheinen wird. Vff. bestimmten ferner die Überführungszahl des Anions von $AgNO_3$ bei verschiedenen Gemischen und fanden die Werte der folgenden Tabelle:

Temperatur	Wasser	25 Proz. A.	50 Proz. A.	75 Proz. A.	100 Proz. A.
25°	0,5285	0,5538	0,6010	0,5902	0,5797
0°	0,5628	0,5379	0,5299	0,5673	0,5871

Man sieht, daß bei 25° die relative Geschwindigkeit des Anions an derselben Stelle (nämlich 50 Proz.) ein Maximum durchläuft, wo sie bei 0° ein Minimum hat. Vf. erörtert die Gründe für dieses Minimum und berechnet die Ionengeschwindigkeiten in den Gemischen. Er findet dafür folgende Zahlen:

Gehalt an CH_3OH:	0 Proz.	25 Proz.	50 Proz.	75 Proz.	100 Proz.
Anion 25°	58,25	40,24	34,65	30,88	30,96
„ 0°	35,51	19,18	15,71	17,04	23,31
Kation 25°	51,97	32,44	22,15	21,45	22,46
„ 0°	27,59	16,46	12,92	12,99	16,60

Ferner werden noch die Temperaturkoëffizienten angegeben. In den reinen Lösungsmitteln nimmt die relative Geschwindigkeit des Anions mit wachsender Temperatur ab, wie es ja auch im W. beobachtet ist, d. h. die Geschwindigkeiten der beiden Ionen streben mit wachsender Temperatur der Gleichheit zu. Das Gegenteil trifft, wie obige Tabelle zeigt, bei den gemischten Lösungsmitteln zu. Die relativen Geschwindigkeiten hängen sehr ab von der Natur des Lösungsmittels und in gemischten Lsgg. sowohl von der Temperatur wie auch von der Zusammensetzung der Mischung. *H. D.*

Harry C. Jones und Charles C. Carroll. Eine Studie über die Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Mischungen dieser Lösungsmittel. Beziehung zwischen Leitfähigkeit und Viskosität[1]). — Diese sehr resultatreiche Arbeit ist eine Fortsetzung derjenigen von Jones und Lindsay[2]), in der gefunden wurde, daß die Leitfähigkeit von Salzen in Lösungsmittelgemischen oft kleiner ist als diejenige in den beiden reinen Lösungsmitteln, daß also die Molekularleitfähigkeit mit wachsendem Alkoholgehalt in einer Mischung von W. und A. ein Minimum durchläuft. Bei CdJ_2 in Methylalkohol und bei 25° wurde bei sämtlichen gemessenen Verdünnungen (32, 64, 128, 256 und 512) kein Minimum gefunden, bei 0° ist ein Minimum nur in den Lsgg. von 12, 32 und 64 vorhanden. In Mischungen von Äthylalkohol und W. hat CdJ_2 überhaupt kein Minimum. Bei NaJ in

[1]) Amer. Chem. J. **32**, 521—583. — [2]) Daselbst **28**, 329.

Mischungen von Methylalkohol und W. ist ein Minimum vorhanden und ist bei 0^0 ausgeprägter als bei 25^0. $Ca(NO_3)_2$ hat in keinem Falle das Minimum. Bei HCl in Methylalkohol *steigt* die mol. Leitfähigkeit mit wachsender Konz., statt zu fallen; in einer 50%igen Mischung von W. und A. und bei 70 Proz. A. durchläuft die Leitfähigkeit ein Maximum, welches bei der Verdünnung $v = 92{,}4$ l/Mol. liegt; in 90%igem A. dagegen ist der Verlauf regelmäßig, d. h. die mol. Leitfähigkeit sinkt mit wachsender Konz. Überraschend ist, daß die Leitfähigkeit hier schon bei $v = 158$ ihren Maximalwert erreicht hat. — Natriumacetat in Mischungen von Essigsäure und W. gab unregelmäßige Resultate, wahrscheinlich infolge gegenseitiger Dissoziationsbeeinflussung. Vff. berechnen die Dissoziationsgrade und finden das auffallende Resultat, daß die Dissoziation von KJ und NaJ größer ist in 50%igem A. als in W. und in reinem A.; die Dissoziation von NH_4J und NH_4Br ist ebenfalls in der Mischung auffallend groß. Auch die Dissoziation von HCl ist größer in 90%igem A. als in W., und zwar in allen Fällen größer bei 0^0 als bei 25^0. Da der 50%ige A. etwa dem Hydrat $CH_3OH\,3\,H_2O$ entspricht, dieses Lösungsmittel also stark polymerisiert ist, ist dies eine Bestätigung der Hypothese von Dutoit und Aston, nach welcher die Dissoziationskraft um so größer ist, je stärker das Lösungsmittel assoziiert ist. Dies Gesetz lautet als Formel: $\frac{\alpha}{x} =$ Konstanz, worin α der Dissoziationsgrad und x der Assoziationsfaktor ist. Die Ausrechnung bestätigt die Formel für KJ, NaJ und KBr in den Lösungsmitteln H_2O, CH_3OH und C_2H_5OH. Man darf natürlich nur solche Lsgg. gegeneinander vergleichen, in denen die gleiche Anzahl Moll. Salz in derselben Anzahl Moll. des Lösungsmittels gelöst ist. — Vff. finden als Ursache des Minimums die große Abnahme der Fluidität, die sich infolge der Mischung der beiden Lösungsmittel einstellt. Kurven über die Abhängigkeit der Fluidität vom Alkoholgehalt zeigen das Minimum bei etwa derselben Alkoholkonz., wo das Minimum der Leitfähigkeit liegt, und zwar ist auch hier das Minimum bei tiefen Temperaturen ausgeprägter; sowohl bei der Leitfähigkeit wie bei der Fluidität wird bei wachsender Temperatur das Minimum nach dem höheren Alkoholgehalt hin verschoben. Im übrigen ist die Änderung der Fluidität mit sich änderndem Alkoholgehalt größer als diejenige der Leitfähigkeit, was nach den oben stehenden Ergebnissen zu erwarten war, da der höhere Dissoziationsgrad in den Gemischen das Bestreben haben muß, das Minimum abzuflachen. — Weiter wird gezeigt, daß der Temperaturkoëffizient von Leitfähigkeit und Fluidität bei diesen Lsgg. annähernd derselbe ist. Vff. schließen daraus, daß die Abnahme der Leitfähigkeit von Elektrolyten in binären Mischungen verschiedener Alkohollsgg. mit W., bei welchen häufig ein Minimum auftritt, hauptsächlich verursacht ist durch eine Verkleinerung der Fluidität des Lösungsmittels und somit Verkleinerung der Ionenbeweglichkeit. — Zusammenfassend ergibt sich der Satz, daß die Leitfähigkeit vergleichbarer äquivalenter Lsgg. von binären Elektrolyten in gewissen Lösungsmitteln (Methyl-, Äthyl- und anderen Alkoholen derselben Reihe, Aceton usw.) umgekehrt proportional ist dem Viskositätskoëffizienten η des Lösungsmittels und direkt proportional dem Assoziationsfaktor x desselben. Es ergibt sich daraus die Gleichung

$\frac{\mu_v \eta}{x} = konst.$ Die Gleichung konnte bestätigt werden. Die Annahme von Kohlrausch (Bildung einer Atmosphäre des Lösungsmittels um die Ionen herum) erklärt eine große Reihe der Beobachtungen der Vff.
H. D.

C. Dempwolff. Ionenwanderung im Methylalkohol als Lösungsmittel [1]). — Überführungsmessungen mit dem Hittorfschen App. an den Salzen KCl, KBr, KJ, LiCl, LiBr, NaJ, $NaCH_3O$ und $AgNO_3$ und Vergleich derselben mit den Leitfähigkeiten ergaben Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in A., die aber nicht dem Kohlrauschschen Gesetz von der unabhängigen Wanderung der Ionen gehorchten; nur die Werte für die Cl- und Br-Verbb. zeigten Übereinstimmung untereinander, und zwar ergab sich für K 54, Li 37, Cl 40 und Br 41. Diese gehorchen also dem Kohlrauschschen Gesetze. Dies veranlaßte Vf., Konzentrationsketten der Formel:

$$Hg/HgX + \underset{C_1}{MeX} \text{———} \underset{C_2}{MeX} + HgX/Hg$$

zu bestimmen, in denen X=Br oder Cl, Me=K oder Li bedeutet. Es ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Nernstschen Formel der Konzentrationsketten. Die Überführungszahlen verlaufen wie in wäss. Lsg., mit zunehmender Konz. erst schnell fallend, dann konstant werdend. Es sind aber in wäss. Lsg. die Werte der Überführungszahlen des Anions bedeutend höher als in Methylalkohol, nur beim $AgNO_3$ liegt es umgekehrt.
H. D.

S. Tijmstra Bz. Leitfähigkeitsbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen [2]). — Vf. bestimmt in einer Anordnung, welche sich im wesentlichen an die übliche anschließt, die Leitfähigkeiten von Lsgg. von Na in Gemischen von Äthylalkohol und W., Methylalkohol und W., Äthylalkohol und Methylalkohol bei den verschiedensten Konzz. des gelösten Stoffes und der Lösungsmittel. μ_∞ kann in keinem Falle gefunden oder berechnet werden. Die Leitfähigkeiten in Gemischen der Alkohole können aus den entsprechenden Werten in reinem A. berechnet werden. Dasselbe ist bei Gemischen von Methyl- und Propylalkohol der Fall. In Propylalkohol wird das Intervall der Leitfähigkeiten mit zunehmender Konz. immer größer, was durch Zunahme der Viskosität und Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeiten erklärt wird. Zusatz von W. zu Äthylalkohol erhöht stets die Leitfähigkeit, Zusatz zu Methylalkohol vermindert aber dieselbe zu Anfang bei kleinen Konzz. Auf mathematischem Wege wird dies Verhalten dadurch erklärt, daß die Wanderungsgeschwindigkeit des OCH_3-Ions in absolutem Methylalkohol größer ist als die des OH-Ions. Das von Lobry de Bruyn und Steger und von Lulofs beobachtete Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit in methylalkoholischer Lsg. kann erklärt werden durch eine kleinere alkoh. Dissoziation von $NaOCH_3$ bzw. derjenigen von NaOH.
Ba.

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 637—641. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 345—367; vgl. JB. f. 1903, S. 161.

Bernhard Schapire. Beitrag zur Kenntnis des elektrischen Leitvermögens von Natrium- und Kaliumchlorid in Wasser-Äthylalkoholgemischen [1]). — Im Anschluß an die früheren Überführungsbestimmungen ermittelt Vf. das elektrische Leitvermögen von $^1/_{30}$ bis $^1/_{900}$ n-NaCl in 10-, 20-, 25-, 30- und 40 volumprozentigem Äthylalkohol und das von KCl im gleichen Verdünnungsbereich in 20-, 30- und 40 volumprozentigem A., bei 18° mit 0,1 Proz. Genauigkeit. Die Überführungszahl des Kations ist nicht, wie Lenz gefunden hatte, vom Alkoholgehalt unabhängig, sondern steigt gleichmäßig mit wachsendem Alkoholgehalt. Die mol. Leitfähigkeit fällt mit dem Zusatz des A., und die prozentuale Abnahme sinkt mit steigendem Alkoholgehalt. Vf. diskutiert seine Zahlen an der Hand der verschiedenen vorliegenden Formeln. Die Formel von Kohlrausch $\frac{\Lambda_\infty - \Lambda}{\Lambda^p} = c\eta^{1/2}$ gibt die Resultate gut wieder; p und c sind Konstanten; bei NaCl sinkt p langsam, erreicht bei 25 Proz. A. ein Minimum und steigt dann wieder. c verhält sich umgekehrt. Bei KCl steigt p schnell, erreicht bei 25 Proz. A. ein Maximum und fällt dann wieder; auch hier verhält sich c umgekehrt. Λ_∞ nimmt bei beiden mit wachsendem Alkoholgehalt stets ab. Das Verhältnis zwischen der Leitfähigkeit in W. und derjenigen in A. sinkt mit wachsender Verdünnung und wird auch bei großen Verdünnungen nicht konstant, woraus Vf. schließt, daß sowohl Beweglichkeit der Ionen, sowie auch Dissoziationsgrad durch den Alkoholzusatz verändert werden. Die Temperaturkoëffizienten steigen mit wachsender Verdünnung langsam, im wachsenden Alkoholgehalt stark an. Eine von Wakemann für die Beziehung zwischen Alkoholgehalt und Leitfähigkeit aufgestellte Formel gilt sehr genau. Eine von Arrhenius aufgestellte Formel über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Leitfähigkeit von Elektrolyten gilt nur bis zu 10%igem A. Die verschiedenen für das Dissoziationsgleichgewicht für wäss. Lsgg. aufgestellten Formeln (Ostwald, Rudolfi und van't Hoff) gelten nicht, wenn man den Dissoziationsgrad durch Λ/Λ_∞ ausdrückt. Vf. berechnet noch das Prod. von Beweglichkeit und Konz. nach einer von Jahn aufgestellten Formel. *H. D.*

M. T. Godlewski. Über die Dissoziation der Elektrolyte in alkoholischen Lösungen [2]). — Zur Prüfung, ob die in A. gelösten Substanzen dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen, wurde aus eigenen Leitfähigkeitsmessungen und denjenigen von Völlmer, Cohen und Wildermann und der Überführungszahl 0,71 von LiCl in A. die Wanderungsgeschwindigkeit folgender Ionen berechnet:

Li	Na	K	Cl	J	H
10,4	14,5	21,5	23,8	27,5	32,1

Daraus und aus Leitfähigkeitsmessungen erhielt Vf. die Beweglichkeiten und Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung verschiedener organischer Säuren. Die Berechnung von K ergab folgende Tabelle:

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 513—541. — [2]) Akademie der Wissensch. Krakau 1904, S. 239—276.

	Cyan-essigsäure	o-Phtal-säure	Malonsäure	Brom-essigsäure	o-Nitro-benzoësäure	Chlor-essigsäure	Salicylsäure	Essigsäure
In A. . $10^4 K \mu^2_\infty$.	11,6	9,49	7,96	3,35	3,10	2,66	2,66	(0,043)
In W. $K \mu^2_\infty$	538	172	235	200	888	231	151	2,7
In W. $10^3 K$	3,70	1,21	1,58	1,38	6,16	1,55	1,02	0,018
In W. μ_∞	386	378	382	386	378	386	387	388

Das Hauptresultat ist, daß alle 8 Säuren dem Ostwaldschen Gesetz gehorchen, ferner, daß die Größenordnung der Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung und bei großen Verdünnungen $^1/_{10}$ von der des W. ist, bei den Verdünnungen 16 bis 1024 etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{1000}$. Die Reihenfolge der Säuren in bezug auf ihre Stärke ist in A. und W. verschieden, im Mittel sind die Dissoziationskonstanten in W. etwa 1000mal so groß. Ferner wurden Salicylsäure, Cyanessigsäure und Bromessigsäure in A.-W.-Gemengen verschiedener Zus. gemessen. Die Kurve, welche die Abhängigkeit der Maximalleitfähigkeit (und auch der Leitfähigkeit bei großen Verdünnungen) von dem Prozentgehalt an A. darstellt, passiert zwischen 70 bis 80 Proz. ein Minimum. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz ließ sich für alle 3 Säuren bei allen A.-W.-Gemischen bestätigen. K nimmt ab mit wachsendem Alkoholgehalt, zuerst langsam, dann schneller, und zwar so, daß sein Wert zwischen 90 und 100 Proz. A. um das 30fache sinkt. Die Molekularleitfähigkeit der Essigsäure in Amylalkohol nimmt mit wachsender Verdünnung ab bis etwa 0,5 *n*, wo sie ein Minimum passiert. Die D. C. dieser Lsgg. nimmt mit wachsender Verdünnung jedoch stetig zu. *H. D.*

J. de Kowalski und B. Zdanowski. Neue Methode zur Messung flüssiger elektrolytischer Widerstände und einige Anwendungen [1]. — Große Widerstände sind schwer mit der Kohlrauschschen Methode zu messsen, weshalb Vff. eine Methode ausgearbeitet haben, die der Siemensschen Isolatorenmessung nachgebildet ist. Hinter den Widerstand wird ein Kondensator von bekannter Kapazität geschaltet, beobachtet wird die Ladedauer des Kondensators mit bekannter EMK und daraus der Widerstand berechnet. Fehlerquellen sind hier Polarisation, Konvexion; zu beachten ist die Größe der D. C. Vff. entwickeln die Formel für diese Berechnung. Probeversuche gaben eine Abweichung von höchstens 0,3 Proz. gegenüber der Kohlrauschschen Methode. Von Wildermann ist gefunden worden, daß *Trichloressigsäure* in A. in konz. Lsgg. dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht. Vff. dehnten die Leitfähigkeitsmessungen mit ihrer Methode auf kleine Konzz. aus. Der A. war etwas wasserhaltig, damit während der Versuche keine Änderung entstehe, da reiner A. hygroskopisch ist. Folgende Tabelle enthält die mol. Leitfähigkeiten Λ bei 18,9° und den

[1] Akademie der Wissensch. Krakau 1903, S. 793—794; Arch. ph. nat. 18, 105—134.

Verdünnungen φ. Λ' ist die Leitfähigkeit nach Abzug derjenigen des Lösungsmittels.

$10^{-6} . \varphi$ =	0,5	1	2	4
Λ =	2,548	3,565	5,046	7,224
Λ' =	2,389	3,246	4,409	5,951

Die mol. Leitfähigkeit in A. ist etwa 0,34 mal so groß als in W., wie aus den vorliegenden früheren Messungen an den Salzen KC_2H_2O, KJ, LiCl, $AgNO_3$ und NaCl hervorgeht. Folglich ist Λ_∞ für CCl_3COOH $= 381 . 0,34 = 129,5$. Aus diesen Zahlen und obiger Tabelle wurden die Dissoziationsgrade und K berechnet. Die K-Werte aus Λ sind konstanter als aus Λ'. Vff. nehmen zur Berechnung das Mittel zwischen Λ und Λ' und finden schließlich $K = 7,1 . 10^{-7}$. — Ferner machten Vff. Messungen an Lsgg. von Bzl.-A.-Gemischen, um den Einfluß des Nichtelektrolyten auf die Leitfähigkeit zu studieren. Messungen an CCl_3COOH verifizierten das Gesetz von Arrhenius $\varkappa = \varkappa_0\left(1 - \frac{a}{2}x\right)$, worin $\varkappa_0$ die Leitfähigkeit der wäss. Lsg., a eine Konstante und x die Vol. Prozz. des nicht leitenden Körpers sind. Es ergab sich eine sehr gute Konstanz von a. *H. D.*

U. Behn und F. Kiebitz. Bestimmung der Dielektrizitätskonstante von Eis in flüssiger Luft mit schnellen Schwingungen nach Drude[1]). — Bei den gewöhnlichen Meßmethoden fälschen die im Eis vorhandenen Gänge flüssiger Lsgg. das Resultat; bei der Drudeschen Methode verraten sich solche leitenden Gänge jedoch durch die anomale Absorption. Die D. C. der fl. Luft ergab sich zu 1,47 bis 1,50. Sie ist unabhängig von der Temperatur zwischen — 188° und — 192°. Die Messung des Eises ist schwierig, doch gelang es Vf. nach der Methode von Starke (App. von Nernst), den Wert zwischen 1,76 und 1,88 einzuengen (bei — 190°); aus dem optischen Brechungsexponenten $n = 1,33$ bis 1,32, dessen Quadrat die D. C. nach der elektromagnetischen Lichttheorie sein sollte, erhält man in vorzüglicher Übereinstimmung 1,74 bis 1,77. Schnell gefrorenes Eis und solches aus destilliertem W. ändern ihre D. C. zwischen — 2° und — 180° nicht. Sie besitzen also keine erhebliche Absorption. Langsam gefrorenes Eis aus unreinem W. hat dagegen eine sehr viel höhere D. C. *H. D.*

H. Schlundt. Die Dielektrizitätskonstanten einiger anorganischen Lösungsmittel[2]). — Um die D. C. mit der Ionisationskraft zu vergleichen, bestimmte Vf. in Fortsetzung seiner vorjährigen Arbeit die D. C. von folgenden Substanzen:

Formel	D. C.	Temper. (Grad C)	Formel	D. C.	Temper. (Grad C)
PCl_3	3,72	18	$AsCl_3$ (fest) . . .	3,6	— 50
PBr_3	3,88	20	$AsBr_3$	8,83	35
PJ_3	4,12	65	$AsBr_3$ (fest) . . .	3,33	20
PJ_3 (fest)	3,66	20	AsJ_3	7,0	150
$AsCl_3$	12,6	17	AsJ_3 (fest) . . .	5,38	18

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 610—617. — [2]) J. physic. Chemistry 8, 122—133.

Formel	D. C.	Temper. (Grad C)	Formel	D. C.	Temper. (Grad C)
$SbBr_3$	20,9	100	P_4 (flüssig) . . .	3,85	20
$SbBr_3$ (fest) . . .	5,05	20	P_4 (fest)	4,1	20
SbJ_3	13,9	175	$SiCl_4$	2,40	16
SbJ_3 (fest) . . .	9,1	20	N_2O_4	2,56	15
P_4	3,85	45	N_2O_4 (fest) . . .	2,6	— 40

Feste kristallinische Körper haben also stets eine erheblich kleinere D. C. als ihre flüssigen Modifikationen. Amorphe Substanzen haben meist dieselbe D. C. als die flüssigen. Der Befund von Walden, daß PCl_3, PBr_3 und $SiCl_4$ keine Dissoziationskraft haben, stimmt mit ihrer niedrigen D. C. SbJ_3 ist ein gutes Lösungsmittel und hat eine hohe D. C. $AsCl_3$ liegt in bezug auf beide Eigenschaften zwischen $SbCl_3$ und PCl_3. Man sieht, daß die Nernst-Thomsonsche Regel, wonach D. C. und Dissoziationskraft meist parallel gehen, gültig ist. *H. D.*

H. E. Eggers. Die Dielektrizitätskonstante von Lösungsmitteln und Lösungen[1]. — Die in folgender Tabelle stehenden Stoffe haben meist hohe D. C. und kommen somit als Lösungsmittel in Betracht:

Substanz	D. C.	Temper.	Substanz	D. C.	Temper.
Methylsulfocyanat	33,3	15,5	Thiophen	2,85	13,0
Äthylsulfocyanat .	31,2	11,5	Äthyldisulfid . .	15,6	19,0
Amylsulfocyanat .	17,1	19,5	Thioessigsäure . .	17,3	21,0
Methylsenföl . . .	17,9	40,0	Acetylaceton . .	25,7	18,0
Äthylsenföl . . .	22,0	15,0	Acetylmethylhexaketon	27,4	19,0
Allylsenföl	17,3	17,6	Malonitril	46,3	32,0
Phenylsenföl . . .	8,5	11,6	Pinakolin	12,6	17,5
Amylsulfhydrat .	4,9	18,0	Nitranisol	23,8	19,8
Phenylisocyanat .	3,36	17,0			

In homologen Reihen nimmt die D. C. mit wachsendem Mol. Gew. ab. Die D. C. ist keine additive Eigenschaft, sondern hängt stark von der chemischen Struktur ab, so z. B. verursacht ein Cyanradikal bei seinem Eintritt in Nitrile am Ende einer Kette ein starkes Wachsen der D. C. Während $(CN)_2$ eine sehr kleine D. C. hat, besitzt seine H-Verb. HCN eine der höchsten, die bisher gefunden sind. Für Lsgg. von einer Fl. in einer anderen läßt sich die D. C. aus derjenigen der Komponenten nach der Formel von Silberstein berechnen, nicht dagegen von Lsgg. fester Körper in Fll. (Das war zu erwarten, weil der Übergang von fest zu flüssig bei jedem Stoffe eine starke Änderung der D. C. erzeugt. Ref.) Ein gleicher Stoff, in verschiedenen Lösungsmitteln gelöst, hat nicht in jedem Falle dieselbe Wirkung, woraus hervorgeht, daß die D. C. der Lsg. keine einfache Funktion derjenigen der Konstituenten ist. *H. D.*

[1]) J. physic. Chemistry 8, 14—36.

Elektrochemie. Elektromotorische Kräfte.

Jean Perrin. Mechanismus der Kontaktelektrizität und der kolloidalen Lösungen [1]). — Vf. stellt seine an anderen Orten veröffentlichten Versuche über die elektroosmotische Wanderung von Lsgg. durch feste Membrane zusammen. Die Fortsetzung der Arbeit wird 1905 erscheinen. Vgl. JB. f. 1903, S. 165 f. *H. D.*

A. Boudouin. Elektrische Osmose in Methylalkohol [2]). — Ebenso wie W. lädt sich *Methylalkohol* in einem der D. C. entsprechenden Sinne elektrostatisch gegen feste Stoffe und wird infolgedessen durch den elektrischen Strom endosmotisch durch eine poröse Wand solcher Stoffe gezogen. Durch Wände aus $CrCl_3$, $PbSO_4$ und MnO_2 wandert der A. zum positiven Pol, durch SiO_2, S, As_2S_3 und PbJ_2 umgekehrt. Die Wanderungsrichtung ist dieselbe wie beim W., doch muß man hier höhere Spannungen anwenden (250 bis 300 Volt). Zusatz von $CaCl_2$ zum A. verzögert die Osmose durch eine SiO_2-Wand auf die Hälfte. Eine Spur $Al(NO_3)_3$ dreht die Wanderungsrichtung durch eine PbJ_2-Wand um. Benzol, Naphtalin, Campher und Menthol haben keinen Einfluß. Da, wie Perrin gefunden hat, die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' auf die Elektroosmose des W. von besonders großem Einfluß sind, so ist beim A. anzunehmen, daß die Ionen $H^{\cdot}$ und CH_3O' besonderen Einfluß haben. Bei einer $CrCl_3$-Wand verursacht Zusatz von KCH_3O, d. h. CH_3O'-Ionen, Umkehr der Wanderungsrichtung; Zusatz von HCl verringert die Elektroosmose bei Diaphragmen aus S, AgCl und SiO_2. HNO_3 vernichtet die Osmose durch eine S-Wand, die sonst sehr stark ist. *H. D.*

A. Boudouin. Elektroosmose in Methylalkohol [3]). — Vf. setzt seine Messungen (vgl. voriges Referat) fort und findet, daß Zusatz positiver polyvalenter Ionen die Osmose durch ein Diaphragma, welches gegenüber dem A. positiv geladen ist, wenig beeinflußt. Ist das Diaphragma negativ geladen, d. h. wandert der A. durch das Diaphragma zum negativen Pol, so vermindern sie die Osmose, kehren sie sogar in einigen Fällen um. Polyvalent-negative Ionen haben wenig Einfluß auf die Ladung einer negativ geladenen Wand. Ist das Diaphragma dagegen positiv geladen, so vermindern sie die Osmose und kehren sie in einigen Fällen um. Die Verhältnisse liegen hier also qualitativ wie beim W. *H. D.*

G. Galeotti. Über die elektromotorischen Kräfte, welche an der Oberfläche tierischer Membranen bei der Berührung mit verschiedenen Elektrolyten zustande kommen [4]). — Nach einer genauen Literaturübersicht über dieses Thema beschreibt Vf. Potentialmessungen von Elementen der Form: $Hg/Hg_2Cl_2 + KCl/\text{Froschhaut}/KCl + Hg_2Cl_2/Hg$. Statt KCl wurden außerdem versucht die Chloride von Na, Ni, Ca, Ba, Bromide von K, Na, Jodide von K, Na, Nitrate von K, Na, Ca, Sulfate von K, Na, Mg, Oxalate von K, Na. Die Haut wurde entweder lebend oder nach Abtötung durch A. verwendet. Es ergab sich, daß tote Haut niemals eine EMK erzeugt, und daß lebende Haut keine EMK erzeugt

[1]) J. chim. phys. (Guye) 2, 601—651. — [2]) Compt. rend. 138, 898—900. — [3]) Daselbst, S. 1165—1166. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 542—562.

bei KCl, KBr und KJ, eine ziemlich große dagegen bei den Na- und Li-Salzen. Bei den übrigen Salzen ist sie klein. Die Haut des Frosches erzeugt also an sich keine Elektrizität, sondern nur dadurch, daß sie für die verschiedenen Ionen verschieden durchlässig ist. Die Resultate lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Haut für Cl' und $K^{\cdot}$ in beiden Richtungen durchlässig ist, während sie für $Na^{\cdot}$ nur von außen nach innen durchlässig ist. Mit dieser Annahme läßt sich die Stromrichtung vorhersagen, wenn man sie mit Hilfe der Nernstschen Diffusionsformel berechnet. Bestätigt wird die Auffassung dadurch, daß KCl aus einem Säckchen aus Froschhaut, welches von H_2O umgeben ist, herauswandert, während NaCl von innen nach außen nicht, wohl aber von außen nach innen wandert. Biologisch ist das wichtig, weil die Frösche in Fll. niederer Konz. leben, aber trotzdem den Kochsalzgehalt ihres Blutes nicht verlieren. Weitere Versuche wurden gemacht, indem auf beide Seiten der Haut verschiedene Lsgg. gebracht wurden. Das Potential zwischen diesen verschiedenen Lsgg. wird durch tote Froschhaut niemals verändert, durch lebende nur dann, wenn auf der einen Seite sich ein Salz befindet, für das die Froschhaut undurchlässig ist. Die EMK in dem ersten Versuche mit lebender Froschhaut blieb sehr lange konstant, wenn solche Salze verwendet wurden, die keine toxischen Eigenschaften besitzen. *H. D.*

J. Bernstein. Elektrische Eigenschaften der Zellen und ihre Bedeutung[1]). — Während in früherer Zeit der Ursprung der *Bioelektrizität* in der Wirksamkeit besonderer elektromotorischer Moll. oder in dem Kontakt lebender und absterbender Substanz gesucht wurde, haben neuere Forschungen eine klare Verknüpfung dieser tierischen Prozesse mit bekannten physiko-chemischen Vorgängen hergestellt. Dieselben stützen sich auf die Beobachtungen Ostwalds, daß die Ferrocyankupfermembran nicht immer für das ganze Mol. des Elektrolyten, sondern bisweilen nur für bestimmte Ionen desselben undurchlässig ist. Wenn nun z. B. eine für das eine Ion des Elektrolyten durchlässige Membran diesen von reinem W. scheidet, so muß, weil ein Ion durchgehen kann, das andere nicht, an der Wand eine elektrische Doppelschicht entstehen. Ähnliche Verhältnisse liegen im tierischen Organismus vor. Die Muskel- und Nervenströme lassen sich in der Tat durch die Annahme erklären, daß die mit elektrolythaltigen Säften gefüllten Zellen von einer solchen Membran umhüllt sind, welche das eine, etwa das positive Ion passieren läßt, das negative nicht. Zur Prüfung dieser Hypothese wurde versucht, ob auf den Muskelstrom die Helmholtzsche Formel anwendbar ist, welche für Konzentrationsketten lautet $E = c . T$ (wo c der Temperaturkoëffizient der EMK ist), also eine der absoluten Temperatur proportionale Steigerung der EMK vorsieht. Es zeigt sich, daß tatsächlich die Beziehung zwischen EMK und Temperatur innerhalb weiter Grenzen und mit ausreichender Genauigkeit besteht. Vf. geht nun zu den Wirkungen der elektrischen Fische über und stellt hier die Hypothese auf, daß die die Elektrizität auslösende Reizung die Permeabilität der Membran für das negative Ion vermehrt. Versuche, welche diese Annahme stützen, macht der Vf. an dem elektrischen Organ

[1]) Naturw. Rundsch. 19, 197—200.

von Torpedo. Auch wiederholte er die Prüfung der obigen Beziehung zwischen T und EMK und fand sie auch hier bei mittlerer Temperatur bestätigt. Vf. betont schließlich die Bedeutung der bearbeiteten elektrischen und osmotischen Erscheinungen für den Organismus. *Ba.*

Th. Wulf. Über den Einfluß des Druckes auf die elektromotorische Kraft der Gaselektrode[1]). — Nach der Thermodynamik ist die Entwickelungsspannung und die EMK von Gasen abhängig vom Druck, und zwar entspricht eine Zehnerpotenz Druckänderung einer Spannungsänderung von $0,0577/n$ Volt (n Wertigkeit, für Cl_2 und $H_2 = 2$, für $O_2 = 4$). Vf. bestimmte die ersten Knickpunkte der Kurve „Spannung-Stromstärke", wo die Gase also zwar entladen werden, aber nicht gasförmig entweichen; Änderung des Druckes um 1000 atm. müßte sie um 0,084 ändern. Es ergab sich aber keine Änderung. Das Resultat war, wie Vf. betont, vorauszusehen, weil der Druck nur dann Einfluß haben kann, wenn der untersuchte Vorgang mit einer großen Vol.-Änderung verbunden ist. Bei dem ersten Zersetzungsp. ist das aber nicht der Fall, sondern erst bei denjenigen Spannungen, bei denen die Elektrolysenprodd. gasförmig erscheinen. Gleiche Versuche mit solchen Metallen als Elektroden, die eine Überspannung für H haben, zeigten, daß auch diese unbeeinflußt vom Druck ist, daß also die Überspannung nicht auf eine Verzögerung der Gasbildung, sondern auf einen Lösungsvorgang der Gase im Metall zurückzuführen ist. Beim Bläschenpunkt, d. h. demjenigen Potential, wo die Gase gasförmig entweichen, ergaben sich die Änderungen durch den Druck der Theorie entsprechend. *H. D.*

F. J. Brislee. Das Potential der Wasserstoff-Sauerstoffkette[2]). — Potentialmessungen der Kombination Pt_{H_2}-n-Säure-Pt_{O_2} geben verschiedene Resultate, je nachdem die O-Elektrode mit dem O elektrolytisch beladen wird oder beladen wird, indem man O durch die Fl. leitet. Durch Versuche wurde der Einfluß von H_2O_2, O_3 und Perschwefelsäure auf das O-Potential bestimmt. Es ergab sich, daß Hinzufügung von H_2O_2 das O-Potential herabdrückte, während Zusatz von O_3 und K-Persulfat es erhöhte. Durch Gebrauch von äußerst dünnen Pt-Elektroden (durch Niederschlagen von Pt auf Glas gebildet) wurde dasselbe Potential der Kombination erhalten, unabhängig von der Art, wie die Elektroden beladen wurden. Dieses Potential stimmte gut mit der Berechnung nach der Helmholtzschen Formel überein. *Ba.*

Jean Billitzer. Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. I. Versuche mit Tropfelektroden[3]). — Wenn in einer Hg-Tropfelektrode die Lsg. oben an Hg-Salz verdünnter wird, so ist der Lösungsdruck kleiner, wenn sie sich konzentriert, größer als der Ionendruck. Hierauf läßt sich eine Messung absoluter Potentialdifferenzen gründen. Vf. bedient sich der Anordnung von Palmaer[4]) hauptsächlich mit der Abänderung, daß er eine zweite Meßelektrode anbringt. Die Tropfen passieren nicht zwischen dieser Elektrode und der Tropfelektrode, und dies bewirkt, daß die Potentialdifferenzen während des Tropfens und nach dem Abstellen desselben identisch sind

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 87—96. — [2]) Chem. News **90**, 293. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 513—541. — [4]) Daselbst **25**, 265; JB. f. 1898, S. 164.

Durch Messungen mit dieser neuen Elektrode, welche von störenden Anomalien frei ist, gelingt es, eine obere und untere Grenze zu finden, zwischen denen der Punkt Lösungsdruck-Ionendruck liegt. Hg geht in Lsg., wenn die Spannung Hg-Lsg., auf die H-Elektrode = 0 bezogen, zwischen + 0,3 und — 0,361 Volt variierte; Hg wird niedergeschlagen, wenn die Spannung kleiner ist als — 0,447 Volt. Es hat den Anschein, als ob im ungeschlossenen Element ein Strom von der Tropf- zur Zusammenflußelektrode fließt, wenn die Tropfelektrode in Gang gesetzt wird. Vf. versucht eine Erklärung dieser Erscheinung zu geben. *Ba.*

Jean Billitzer. Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. II. Die doppelte Umkehr des Lippmannschen Phänomens [1]). — Dehnen oder Verkleinern einer Hg-Oberfläche ruft in verschiedenen Elektrolyten Ströme hervor, deren Richtung sich bei 0,35 Volt und — 0,4 Volt umkehrt. In analoger Weise fließt ein Strom zwischen Hg in bewegtem und Hg in ruhendem Elektrolyten, dessen Richtung ebenfalls in verschiedenen Elektrolyten verschieden ist. Es erfolgt aber nur eine Umkehr, und zwar bei — 0,4 Volt. Während die Oberfläche im ersten Falle geändert wurde, bleibt sie im letzten gleich. Die Ursache der Umkehr bei + 0,35 Volt ist also in der Oberflächenänderung zu suchen. Es wird gezeigt, daß eine Oberflächenvergrößerung einen Einfluß auf die Oberflächenspannung hat, welcher die Erscheinungen zu erklären vermag. Die Versuche sprechen gegen die Richtigkeit der Annahme, daß die Doppelschicht bei + 0,35 Volt verschwindet. *Ba.*

Jean Billitzer. Zu den kapillarelektrischen Bewegungen und über einen Strom im offenen Element [2]). — Läßt man einen Hg-Strahl aus einer Trichterspitze durch eine mit Lsg. gefüllte Röhre heruntertropfen, so daß es sich unten sammelt, so zeigen Elektroden, die an verschiedenen Stellen der Röhre angebracht sind, an, daß in diesem ungeschlossenen Element längs der Röhre eine Potentialdifferenz herrscht, daß also von der Tropfelektrode zu dem unten sich ansammelnden Hg ununterbrochen ein Strom fließt, ohne daß beide Hg-Massen miteinander verbunden wären. Dabei bewegt sich die positive Elektrizität im Sinne der fallenden Tropfen, und nur in konz. KCN-Lsgg. kehrt sich der Sinn des Potentialgradienten um. Sowie man aber das tropfende Hg mit dem betropften leitend verbindet, kehrt sich in jedem Falle der Potentialgradient gegenüber dem ungeschlossenen Element um. Die Erklärung liegt darin, daß sich im Augenblick der Zerstäubung des Hg-Strahles, wobei die Oberflächenspannung eine andere wird, auch die Lösungstension des Hg ändert und daß je nach der Natur der Lsg. infolgedessen positive bzw. negative Ionen mit herabgerissen werden. Verlegt man den Punkt, wo der Hg-Strahl zerstäubt wird, in Olivenöl oder ein anderes nicht leitendes Medium, in dem die Oberflächenspannung annähernd dieselbe ist wie in der Lsg., so verschwindet der Potentialabfall. Während man bisher von einer Überführung des Salzes sprach, ist aus obigen Versuchen auf einen Ionentransport durch das fallende Hg zu schließen. Man muß also, wenn man die Tropfelektrode als Normalelektrode benutzt, zur Ermittelung einzelner Potentialdifferenzen jede Oberflächenspannungsänderung und jedes Übertreten von Hg von

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 542—548. — [2]) Ann. Phys. [4] **13**, 827—835.

einem Medium in ein anderes vermeiden, was fast nur bei der Verwendung wenig amalgamierter Edelmetalle in Hg-Salzlsgg. oder mit kolloidalem Hg zu erreichen ist. *H. D.*

Jean Billitzer. Versuche mit Tropfelektroden [1]). — In den oben besprochenen Versuchen über die Potentiale der tropfenden und betropften Elektrode könnte die spontane Auflösung des Hg infolge der Ggw. von O_2 einen Fehler verursachen, wobei das tropfende Hg die konzentriertere Lsg. mit hinabnehmen und an der betropften Elektrode sammeln würde. Vf. zeigt durch Potentialmessung die Wahrscheinlichkeit, daß die lösende Kraft des O_2 jedenfalls nicht schnell genug ist, um Fehler in seine Versuche hineinzubringen. *H. D.*

E. Warburg und Greinacher. Über die Ursache des Voltaeffektes [2]). — Zwei Metallplatten, zwischen sich Luft, die durch Becquerelstrahlen leitend gemacht ist, zeigen eine Potentialdifferenz. Diese ist nach der chemischen Theorie des *Voltaeffektes* verursacht durch eine oberflächliche Oxydation, Adsorption von W., das sich sehr schwer entfernen läßt, und Bildung einer ionenhaltigen Lsg. in demselben. Vff. brachten zwischen die zwei Metallplättchen, von denen eines ein mit Radiotellur überzogenes Cu- oder Ag-Blech, die andere das zu untersuchende Metall war, statt der Luft einen Wassertropfen und fanden, abgesehen von den edlen Metallen Ag und Pt, nur eine geringfügige Änderung der EMK. Durch Erhitzen der Platten in äußerst verd. N_2 bei Ggw. von P_2O_5 ließ sich die EMK zwischen der Platte und den Metallen Mg, Zn und Cd vernichten, ebenso bei Zn in CO_2. Die Potentialdifferenz 0,926 ging z. B. im letzteren Falle nach Erwärmen und Abkühlen auf 0,07 zurück und betrug nach Wiedereinführung der feuchten Zimmerluft 0,926. Es ergibt sich daraus, daß die sogenannte Elektrolytkontakttheorie gegenüber der von Volta aufgestellten Metallkontakttheorie die richtige ist, nämlich daß die Potentialdifferenz ebenso wie in wäss. Lsg. durch die Ionenbildung der Metalle erzeugt wird, daß in diesem Falle aber statt durch die leitende Lsg. die Ladungen infolge der leitenden Gase ausgeglichen werden. *H. D.*

Wolfgang Gaede. Polarisation des Voltaeffektes [3]). — Berührt man eine Kupferplatte, die mit der Erde leitend verbunden ist, mit einer mit isolierendem Handgriff versehenen Zn-Scheibe, so hat letztere nach dem Abheben ein bestimmtes Potential, der bekannte „Voltasche Fundamentalversuch". Vf. liefert zu der Streitfrage, ob die Potentialerregung auf den Kontakt der Metalle untereinander oder auf chemische Vorgänge zurückzuführen ist, einige die letzte Auffassung bestätigende Beiträge. Die chemische Theorie des *Voltaeffektes* fußt darauf, daß sich in einer den Metallen adhärierenden Wasserschicht, die sich nur mit äußerster Schwierigkeit entfernen läßt, Ionen der Metalle befinden, und daß durch die Berührung genau wie im galvanischen Element eine Fällung der einen Art der Ionen und Auflösung des anderen Metalles eintritt. Benutzt man statt der Cu-Scheibe eine Zn-Scheibe, so tritt natürlich keine Potentialdifferenz auf, dieselbe muß aber erreichbar sein, wenn man die Ionen aus der einen Wasser-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 709—710. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 850—855. — [3]) Ann. Phys. [4] **14**, 641—676.

schicht künstlich entfernt. Das erreichte Vf. dadurch, daß er die Scheibe mit dem positiven oder negativen Pol einer Whimshurst-Influenzmaschine verband, den anderen Pol mit Pt-Spitzen, die der Scheibe gegenüberstanden. Ist die Scheibe der positive Pol der Maschine, so nimmt sie negative Elektrizität auf, und die Konz. der Zn-Ionen in der Wasserschicht vergrößert sich; dadurch wird das Zn nach der Nernstschen Formel edler. Bildet dagegen die Scheibe den negativen Pol der Maschine, so fließt positive Elektrizität von den Spitzen in sie hinein, die Ionen werden niedergeschlagen, und das Zn wird scheinbar unedler. Vf. zeigte, daß diese Voraussage sich experimentell bestätigte. Eine große Reihe von Einzelversuchen (Vf. gibt viele Tabellen) beschäftigen sich mit dem Einfluß der elektrolytischen oder mechanischen Vorbehandlung auf den Voltaeffekt bei den Metallen Pt, Cu, Fe, Ni und Zn. Vf. gelangte aus diesen Versuchen zu dem wichtigen Resultat, daß keiner derselben mit der elektrochemischen Theorie des Voltaeffektes in Konflikt gerät. Ob nun wirklich eine Wasserschicht das Wirksame ist, oder vielleicht auch eine Schicht sehr konz. Atmosphäre, was Referent für wahrscheinlicher hält, ist nicht zu entscheiden. *H. D.*

Franz Exner und Robert Hofmann. Über die Potentialdifferenz der Metalle in ionisierten Gasen[1]). — Bringt man in einen Gasraum zwischen zwei Metallelektroden ein *Polonium*präparat, so ist die Potentialdifferenz zwischen beiden Metallen abhängig von ihrer Oberflächenbeschaffenheit, aber im allgemeinen ergibt sich dieselbe Spannungsreihe, wie die der Metalle in elektrolytischen Lsgg. Ohne Poloniumpräparat und beim Durchleiten vorher bestrahlter Luft erhält man etwas kleinere Werte. *Radium* gibt ähnliche Potentiale wie Polonium. *H. D.*

K. R. Johnson. Zur Nernst und Planckschen Theorie über die Potentialdifferenz zwischen verdünnten Lösungen[2]). — Planck hat die Nernstsche Formel über die Potentialdifferenz zwischen Lsgg. für den Fall ausgerechnet, wo sämtliche Ionen n-wertig sind. Der allgemeine Fall bei beliebiger Wertigkeit bot damals erhebliche mathematische Schwierigkeiten. Vf. zeigt, daß auch dieser Fall sich mathematisch ableiten läßt, und gibt die Ableitung wieder. *H. D.*

A. Korn und E. Strauß. Über eine Beziehung zwischen dem Lösungsdruck und der Ionisierungswärme der Metalle[3]). — Die Unabhängigkeit der Lösungstension von der Natur des Lösungsmittels spricht dafür, daß, abgesehen von den elektrolytischen Kräften, zwischen den einzelnen Metallteilchen abstoßende Kräfte vorhanden sind, und daß der Lösungsdruck nicht etwa durch anziehende Kräfte zwischen Metall und Lösungsmitteln verursacht ist. Den Abstoßungskräften zwischen den Metallteilchen wird durch die elektrischen Anziehungskräfte zwischen positiven und negativen Teilchen, durch welche größere Gruppen zusammengehalten werden, entgegengewirkt. Tritt aber ein Lösungsmittel von hoher D. C. dazwischen, so gewinnen die Abstoßungskräfte die Oberhand. Metallteilchen gehen in Lsg., bis der osmotische Druck den dem Lösungsdruck gleichen Wert erlangt hat. Ist m das

---

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 600—609. — [2]) Ann. Phys. [4] 14, 995—1003. — [3]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 277—281.

Atomgew. eines Metalls und n seine Wertigkeit, so ist die den Abstoßungskräften der einzelnen Gruppen entsprechende innere Energie E_1 der Volumeinheit löslicher Metallteilchen: $E_1 = a^2 n^2 m^2$. a^2 ist eine für alle Metalle gleiche Konstante. Nun bestehen aber noch zwischen den einzelnen Teilchen jeder Gruppe Anziehungs- oder Abstoßungskräfte, die sich als negative oder positive Ionisationswärme bei dem Lösungsvorgang bemerkbar machen. Die diesen Kräften entsprechende Energie pro Volumeinheit ist: $E_2 = b^2 q + c$. b und c sind Konstanten, q ist die Wärmemenge, die beim Übergang in den Ionenzustand frei wird. Durch Addition der beiden Gleichungen ergibt sich, daß die Werte von $q + a^2 n^2 m^2$ dieselbe Reihenfolge haben müssen bei den verschiedenen Metallen wie die Lösungstension. Das ist, wie Vff. zeigen, abgesehen vom Blei, auch der Fall. *H. D.*

William Roy Mott. Über Einzelpotentiale der Halogensalze [1]. — Vf. berechnet die Potentiale F = — 2,53, Cl = — 2,00, Br = — 1,53, J = — 0,87. Die Zahlen sind auf den Ostwaldschen Nullpunkt bezogen, sind aber unrichtig, denn die richtigen lauten: Cl = — 1,694, Br = — 1,27 und J = 0,797. Vf. hält das von Abegg und Immerwahr bestimmte Einzelpotential F = — 1,98 für falsch, weil sich bei den Versuchen O_2 und O_3, aber nicht F an den Elektroden abgeschieden habe, außerdem zu langsam gemessen sei. Vf. findet bei schneller Messung und hoher Stromdichte — 2,53 bis 2,65. Bei Cl habe man immer das Potential O_2 und OCl gemessen. Vf. findet $>$ 1,81 und für Br — 1,43 und für J — 0,91. Diese seine Zahlen addiert er zu den bekannten Einzelpotentialen der Metalle und findet Zersetzungsspannungen, die mit den gemessenen sehr gut übereinstimmen sollen. Ferner zeigt er an einer Figur, daß seine Zahlen sich streng additiv verhalten. Die für fast unlösliche Salze berechnete Zersetzungsspannung ist erheblich kleiner als die aus thermischen Daten berechnete, wegen des hohen Wertes der Lösungswärme: für die Lösungswärme findet er z. B. für HJ + 1,04 Volt, für AgJ — 0,81 Volt, für AgF + 0,114 Volt. Die Lösungswärmen sind um so weniger negativ, je größer das Atomgewicht des Metalles ist, und um so unlöslicher ist auch das Salz. Bei Alkali- und Erdalkalihaloiden wachsen Löslichkeit und Lösungswärme mit steigendem Atomgew. des Halogens. Vf. findet Beziehungen zum periodischen System. Auch die Modifikation des festen Salzes müsse man in Betracht ziehen, z. B. sei bei AgJ die Zersetzungsspannung um 0,33 Volt verschieden, je nachdem, ob es amorph oder kristallinisch ist. Es ist hier nicht der Ort, dem Vf. eine Reihe von Irrtümern nachzuweisen. Vor allen Dingen hat er weder die Helmholtzsche Formel noch auch die Änderung der Zersetzungsspannung mit der Konz. berücksichtigt. Auf die Unrichtigkeit seiner Ableitung aus den thermochemischen Daten weist in der *Diskussion* zu diesem Vortrag Gahl hin. Er ist der Ansicht, daß die Nernstsche Formel richtigere Resultate gegeben haben würde. Mott erwidert darauf, daß die Nernstsche Theorie vollkommen unbrauchbar sei, bezweifelt auch die Versuche von Jahn, nach denen der Entropiefaktor der EMK hohe Werte annehmen kann. *H. D.*

[1]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. 5, 73—88.

J. M. Bell. Eisensalz in Voltameterlösungen [1]). — Vf. findet einen Widerspruch zwischen der Beobachtung von Elbs, daß die Gasausbeute in einem H_2SO_4-Voltameter durch Ggw. von Eisensalzen stark herabgedrückt wird, und derjenigen von Schwab und Baum, daß Fe-Salze den Nutzeffekt bei der Cu-Raffination nicht erniedrigen. Er bestätigt beide Beobachtungen. (Ein Widerspruch ist nicht vorhanden, denn der Unterschied ergibt sich aus den verschiedenen Potentialen. Im Cu-Voltameter sind die Potentiale zu niedrig, als daß eine wesentliche Gleichgewichtsverschiebung zwischen den Konzz. von Ferri und Ferro eintreten könnte. Bei der H_2SO_4-Elektrode genügen die Potentiale zur Bildung einer starken Ferrilösung an der Anode und Ferrolösung an der Kathode.) *H. D.*

H. Danneel. Bemerkung über die elektrochemischen Untersuchungen von Berthelot [2]). — Vf. weist in den in den vorigen Jahresberichten besprochenen Arbeiten von Berthelot über *Konzentrationsketten* eine Reihe von experimentellen und theoretischen Irrtümern nach und zeigt ferner, daß die wenigen richtigen Messungen und Überlegungen der Berthelotschen Arbeiten gegenüber der Nernstschen Formel nichts Neues zeigen. Eine Reihe dieser Irrtümer ist bereits in den vorigen Jahresberichten [3]) verzeichnet worden. *H. D.*

D. Tommasi. Über die Umformung der thermochemischen Energie in Voltasche Energie und elektromotorische Kraft [4]). — Prioritätserklärung gegenüber der „Entdeckung" Berthelots, nach der Fl.-Ketten eine je nach der Natur der Elektroden verschiedene EMK geben können und wonach den Metallen ein verschiedenes Umwandlungsvermögen von chemischer Energie in elektrische zuzuschreiben ist. So z. B. läßt sich nach Vf. mit dem Element: Zink-Amalgam/H_2SO_4—Chromsäure/blankes Pt kein W. zersetzen, während die W.-Zers. erreicht wurde, wenn statt des Pt Platinmohr oder Kohle eintrat. Diese Beobachtung ist natürlich auf Polarisation des ersten Elementes zurückzuführen und sagt nichts Neues. *H. D.*

A. Denizot. Zur Theorie der umkehrbaren galvanischen Elemente [5]). — Aus der Helmholtzschen Gleichung $E - q = T\frac{dE}{dT}$ läßt sich die absolute Temperatur als Funktion der konventionellen Temperatur ausdrücken, wenn die EMK und Wärmetönung irgend eines umkehrbaren Elementes beim Anfangspunkt der konventionellen Skala bekannt sind, sowie auch der Temperaturkoëffizient von E und q. Nennt man λ den Temperaturkoëffizienten der EMK, μ denjenigen der Wärmetönung, so ergibt sich Konstanz der Werte:

$$\frac{E_0 - q_0}{\lambda}, \quad \frac{E_0 - q_0}{\mu}, \quad \frac{\lambda}{\mu}, \quad \frac{\lambda}{\lambda - \mu}, \quad \frac{E_0 - q_0}{\lambda - \mu},$$

unabhängig von der Natur des Elementes. Folgende Tabelle enthält die gemessenen und berechneten Werte einiger von Jahn untersuchten Elemente. Die Konstanz der obigen Funktionen ist offensichtlich:

---

[1]) J. phys. Chemistry **7**, 652—655. — [2]) Monit. scientif. [4] **18**, 250—253. — [3]) JB. f. 1903, S. 178. — [4]) Monit. scientif. [4] **18**, 422—423. — [5]) Ann. Phys. [4] **13**, 193—204.

Element	$E_0 - q_0$ in g-Cal. beob.	λ pro Grad in Cal.	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda}$	μ pro Grad in g-Cal.	$\frac{\lambda}{\mu}$	$\frac{\lambda}{\lambda - \mu}$	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda - \mu}$
Ag, AgCl gegen Zn, $ZnCl_2 + 100\,H_2O$	— 2570	— 9,424	272,7	— 0,113	83,6	1,012	276,0
Ag, AgCl gegen Zn, $ZnCl_2 + 50\,H_2O$	— 1310	— 4,839	270,7	— 0,058	84,2	1,012	274,0
Ag, AgCl gegen Zn, $ZnCl_2 + 25\,H_2O$	— 1327	— 4,839	274,2	— 0,058	83,1	1,012	277,6

Weniger gut gehorchen die von Streintz gemessenen Sekundärelemente. Am wenigsten das Element $Cu/Cu(CH_3COO)_2$—$Pb(CH_3COO)_2/Pb$, welches ja auch nicht reversibel ist, weil sich auf der Bleiacetatseite leicht basische Salze bilden und weil mit dem Cu meist CuO gleichzeitig ausfällt. Folgende Sätze, Reversibilität vorausgesetzt, sind hiernach gültig: Das Verhältnis der Differenz der beim Anfangspunkt der konventionellen Skala gemessenen Energie und Wärmetönung ($E_0 - q_0$) zum elektrischen Temperaturkoëffizienten λ ist konstant. Das Verhältnis derselben Differenz zum thermischen Koëffizienten, sowie das Verhältnis der beiden Koëffizienten sind konstant. *H. D.*

J. N. Brönsted. Über die Reduktion des Quecksilberchlorürs durch Silber[1]). — Nach den Untersuchungen von Ogg über das Gleichgewicht zwischen Hg und Ag wird in konz. Lsgg. Ag durch Hg, in verd. Hg durch Ag ausgefällt. Deshalb muß eine Zelle der Form Ag/AgCl—KCl—HgCl/Hg eine EMK haben, und ihre Rk.-Gleichung ist: Ag + HgCl ⟶ Hg + AgCl. Dieselbe betrug 0,044 bei 15° und 0,071 bei 88°. Nun ist aber die Wärmetönung U dieser Rk. negativ, sie absorbiert 1920 Cal. Das Element hat also EMK und Wärmetönung von verschiedenen Vorzeichen. Nach der Helmholtzschen Formel $U = \Pi - T\frac{d\Pi}{dT}$ und aus den gemessenen Temperaturkoëffizienten erhält Vf. für U etwa — 1500 Cal., eine in Anbetracht dessen, daß kleine Meßfehler Fehler von 600 Cal. ergeben können, gute Übereinstimmung. U steigt zwischen 23 und 80° von 1300 auf 1550. Der Vergleich des Temperaturkoëffizienten von U mit der Wärmekapazität ergab Übereinstimmung mit der Formel $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$ so gut, wie sie bei der Unsicherheit der Messungen überhaupt zu erwarten war. *H. D.*

G. A. Hulett. Quecksilbersulfat und die Normalelektrode[2]). — Das gefällte Hg_2SO_4 wird gelb durch Hydrolyse, wenn die Säure ausgewaschen wird, und gibt im Normalelement eine unsichere EMK. Vf. stellt das Salz her, indem er H_2SO_4 mit einer Hg-Anode elektrolysiert und das feste Salz von der Anode fortwährend durch Rühren entfernt. Cadmiumelemente, mit diesem Präparat angesetzt, lieferten auf 0,00001 Volt genaue Werte, 1,01908 Volt bei 21,1°, also etwa 0,00028 niedriger als ältere Elemente. Wie sich bei Berührung von Hg und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 481—486. — [2]) Daselbst 49, 483—501.

Hg_2SO_4 auch $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen bilden müssen, bis das der Rk. $Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot}$ entsprechende Gleichgewicht erreicht ist, so muß auch eine Mischung von Hg in $HgSO_4$ bis zum gleichen Gleichgewicht $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ion bilden. Ein mit $HgSO_4$ angesetztes Element gab nach längerem Rühren die EMK 1,019 11 Volt. Die Analyse ergab in 1 l $CdSO_4$-Lsg., die mit $CdSO_4\ ^8/_3 H_2O$, Hg_2SO_4 und Hg im Gleichgewicht ist, etwa 0,025 g 2 wertiges und 1,09 g 1 wertiges Hg, d. h. $Hg^{\cdot} : Hg^{\cdot\cdot} = 40 : 1$. Hg_2SO_4, welches mit $CdSO_4\ ^8/_3 H_2O$ und Hg geschüttelt wurde, gab im Normalelement eine viel zu hohe EMK, die erst sehr langsam fiel. Es scheint, daß das Salz durch $CdSO_4$ verändert wird, vielleicht hydrolysiert. — Durch 40 maliges Schütteln des Hg_2SO_4 mit H_2O und Hg wurde das Salz grau (nicht gelb). Die Leitfähigkeit der abdekantierten Lsgg. blieb aber stets auf $975 . 10^{-6}$, erst bei der 42. Dekantierung begann sie zu fallen, und nach dem 45. Versuch war die Leitfähigkeit der dekantierten Lsg. $60 . 10^{-6}$ und blieb bei weiteren Versuchen konst. Die Probe enthält dann nur noch 37,4 mg $Hg_2^{\cdot\cdot}$ im Liter. Die Analyse ergab, daß das zurückbleibende schwer l. Salz ein basisches ist und durch die Hydrolyse des l. $HgHSO_4$ entstanden ist. Die Hydrolyse geht also nach der Formel: $3 Hg_2SO_4 + 2 H_2O \rightleftarrows (HgOH)_2Hg_2SO_4 + 2 HgHSO_4$ vor sich. Vf. bestimmte nun die Löslichkeit des Hg_2SO_4 in H_2SO_4 verschiedener Konz. und fand folgende höchst interessante Werte.

Mol. H_2SO_4 im Liter	0	0,004	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2
Mol. $Hg^{\cdot}$ im Liter	2,35	1,88	1,6	1,53	1,54	1,63	1,76
g $Hg^{\cdot}$ im Liter	—	0,376	0,321	0,305	0,307	0,325	0,352
g $Hg^{\cdot\cdot}$ im Liter	—	—	—	—	—	—	—

Mol. H_2SO_4 im Liter	0,25	0,3	0,5	1	1,3	2	4
Mol. $Hg^{\cdot}$ im Liter	1,83	1,96	2,08	2,2	2,12	1,93	0,87
g $Hg^{\cdot}$ im Liter	0,365	0,392	0,416	0,442	0,424	0,386	0,174
g $Hg^{\cdot\cdot}$ im Liter	0,0016	—	—	0,0022	—	—	—

In der n-H_2SO_4 ist das Verhältnis $Hg^{\cdot}/Hg^{\cdot\cdot} = 200$, während Abel für dasselbe Verhältnis in Nitratlsg. 240 fand. Die Konz. des $Hg^{\cdot}$ ist in reinem W. 2,35, sie sinkt bis zur Verdünnung 4, von da ab steigt sie bis zur Verdünnung 1, um dann sehr schnell zu fallen. Die beginnende Hydrolse bei $V = 4$ unter Bildung von $HgHSO_4$ verrät sich durch diesen Wendepunkt. Das Maximum bei $V = 1$ bedarf noch einer Erklärung. Vf. beschreibt nun die Konstruktion von Normalelementen. Das Potential der *Hg-Elektrode* ist 0,9340, dasjenige der *Cd-Amalgamelektrode* 0,0862. Die EMK des Ganzen bei 21,1° ist 1,019 35. Das rührt von dem Vorhandensein des basischen Salzes her, da bei Benutzung elektrolytischen Hg_2SO_4 die EMK = 1,019 08 ist. Vf. beschreibt noch die Analyse des Hg. Da verd. Chloridlsg. keine Zers. des Hg_2Cl_2 in Hg und $HgCl_2$ gestatten, und das fast unl. Hg_2Cl_2 sich leicht trocknen läßt, so läßt sich das Hg leicht als Chlorür bestimmen. *H. D.*

N. T. M. Wilsmore. Über Normalelemente[1]. — Die in das Amalgam von Normalelementen eintretenden eingeschmolzenen Pt-Drähte zerstören leicht die Einschmelzstelle, weil das Zn bzw. Cd in den Draht

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 685.

hinein diffundiert und ihn zum Aufquellen bringt. Vf. vermeidet dies, indem er die Einschmelzstelle in einer kurzen Ansatzröhre anbringt, die mit festgestampftem Asbest gefüllt ist. Das Amalgam liegt auf dem Asbest und kann nicht an die Einschmelzstelle gelangen. — Vf. beschreibt ferner eine Normalelektrode, an deren Heber, der zur Herstellung der Verbindung mit anderen Fll. dient, ein Dreiweghahn sich befindet; dieser trägt wiederum einen kleinen Trichter, so daß man den Heber mit der Elektrodenlsg. leicht auswaschen kann. *H. D.*

H. Danneel. Eine einfache Normalelektrode [1]). — Hier trägt der Heber (vgl. voriges Referat) einen mit der Elektrodenlsg. gefüllten Aufsatz und ist an seinem Ende durch einen Asbestpfropfen verschlossen. Da dieses Ende somit fortgesetzt unter hydrostatischem Druck steht, so fließt während der Messung fortwährend Elektrodenlsg. aus, und die Diffusion anderer Salze in den Heber hinein wird verhindert. *H. D.*

L. Sauer. Bezugselektroden [2]). — Die Messungen des Vf. beziehen sich auf die Reproduzierbarkeit der als Normalelektroden häufig benutzten Kombinationen. Nach einer Zusammenstellung über die bisherige Literatur werden die verschiedenen Einflüsse, wie Reinheit, Konz., Alter, Belichtung, Temperatur und Erschütterung bestimmt. Die Messungen geschahen bei 18°. — Die Elektrode Hg/HgCl + $^1/_1$ n-KCl soll nach Richards [3]) inkonstant sein, weil sich das Gleichgewicht $2\,HgCl = Hg + HgCl_2$ langsam einstellt. Vf. stellt die Elektrode nach 2 Methoden her, von denen die eine gegen Erschütterung unempfindliche und sofort konstante Elektroden ergab: Die gesamten zur Füllung erforderlichen Stoffe wurden zusammengeschüttelt, so daß das Hg sich mit dem Calomel zu einer Paste vereinigte, in der es in Form kleiner Kügelchen war, die sich nicht vereinigen konnten. Um den Einfluß der Korngröße festzustellen, wurden Elemente mit groben und feinen Hg-Kügelchen und mit groben und feinen Calomel-Körnchen gemessen. Überraschenderweise ist das Potential des Hg unabhängig von seiner Form. Die Korngröße des Calomel dagegen ist von Einfluß, und zwar so, daß danach das fein zerkleinerte HgCl eine um 10 Proz. größere Löslichkeit hat als Kristalle, was auf chemischem Wege bestätigt wurde. Genügende Reinheit der Substanzen erhält man beim Hg durch zweimaliges Ausschütteln mit verd. salpetersaurer Lsg. von $HgNO_3$; Destillieren ist unnötig; KCl wird umkristallisiert und mittels A. aus der wäss. Lsg. gefällt; beim Calomel genügt ein einmaliges Dekantieren mit normaler KCl-Lsg.

Elektrode	Reproduzierbarkeit Millivolt	EMK Volt	Temperaturkoëffizient Volt pro Grad
Hg/HgCl + n-KCl	0,1	+ 0,560	+ 0,00065
Hg/HgCl + 0,1 n-KCl . . .	0,2	+ 0,6117	+ 0,00079
Hg/HgCl + n-HCl	0,1	+ 0,554	+ 0,00033
Hg/HgCl + 0,1 n-HCl . .	etwa 2,0	+ 0,6109	+ 0,001
Hg/Hg_2SO_4 + n-H_2SO_4 . .	0,1	+ 0,962	—
Hg/Hg_2SO_4 + 0,1 n-H_2SO_4	0,1	—	—

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 685—686. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 146—184. — [3]) Daselbst 24, 39; JB. f. 1897, S. 278.

Auf ähnliche Weise wurden vorstehende Elektroden besprochen. Wir setzen daneben die Reproduzierbarkeit in Millivolt. Es ergaben sich die in vorstehender Tabelle in der 3. Reihe stehenden Potentiale. Der Wert der ersten Elektrode, 0,560, ist als Bezugselektrode angenommen. Die Diffusionspotentiale bei der Messung der Elektroden gegeneinander wurden berücksichtigt. In der 4. Reihe stehen die Temperaturkoëffizienten derselben, zum Teil nach anderen Autoren. *H. D.*

Hans Euler. Das elektrische Potential des Nickels und Tellurs [1]). — Sehr konstante *Nickelelektroden* erhält man, wenn man das Kahlbaumsche kobaltfreie Nickel mit rauher Oberfläche in $NiSO_4$-Lsg. abwechselnd als Kathode und Anode benutzt, dann 4 bis 6 Tage in luftfreier $NiSO_4$-Lsg. schüttelt. Die Potentialwerte solchen Nickels sind ganz andere als die von Neumann [2]) angegebenen. Vf. erhielt für das elektrolytische Potential des Ni (Calomelelektrode = 0,56 angenommen) Ni / 1 n-$Ni^{··}$-Lsg. = — 0,13 Volt. Andere Nickelsorten (aus Nickelcarbonyl und sog. chem. reines) geben — 0,092 und — 0,097. Das Nickel steht also in der Spannungsreihe dicht hinter dem Blei. — Für eine *Tellurelektrode* erhielt Vf. das Potential Te/ges. Lsg. v. telluriger Säure — 1 n-KCl + HgCl/Hg = 0,00 Volt, während Egli [3]) Te/$TeCl_2$ $^1/_{10}$ — 1 n-KCl + HgCl/Hg = 0,19 Volt fand. Der Grund dieser Abweichung soll weiter untersucht werden. *H. D.*

Bericht des Committee on the Cadmium Cell [4]). — Die größte Unsicherheit der *Cadmiumnormalelemente* liegt im Hg_2SO_4. Wird dasselbe durch Fällung von $HgNO_3$ mittels SO_4'' gewonnen, so enthält es stets Nitrat. Deshalb ist folgende Darstellungsweise vorzuziehen. Eine tiefe Kristallisierschale enthält zweimal destilliertes Hg; sie steht in einer größeren Schale, und das Ganze ist mit verd. H_2SO_4 gefüllt. Das Hg dient als Anode, als Kathode Pt, Stromdichte 0,5 Amp./qdm Hg. Es entsteht kristallinisches Hg_2SO_4, welches durch einen Rührer fortwährend von der Metalloberfläche entfernt wird. Mit $^1/_2$ Amp. gewinnt man in einer Stunde 4 g. Es wird in Ggw. von Hg unter Lichtabschluß aufbewahrt. Der Bericht beschreibt weiter die Reinigung des Hg (Schütteln mit $HgNO_3$-Lsg. und zweimalige Dest. im Vakuum), die Darst. der $CdSO_4$-Lsg. und des Cd-Amalgams. Für letzteres wird konz. $CdSO_4$-Lsg. mit einer Hg-Kathode elektrolysiert, mit nicht mehr als 0,3 Volt. Das entstehende Amalgam, welches frei von Zn ist, wird mit Hg verdünnt, bis es 12,5%ig ist. Der Bericht beschreibt ferner die Herstellung der Paste und den Aufbau der Zellen. Die Form der letzteren ist ein H-Rohr, unten mit eingeschmolzenen Pt-Elektroden und oben zugeschmolzen. — Während mit Hg_2SO_4 nach alter Methode die EMK der Zelle innerhalb 40 Tagen von 1,0198 bis 1,0193 fiel, blieb eine Zelle, in der nach der neuen Methode bereitetes Hg_2SO_4 verwendet war, absolut konstant. *H. D.*

H. T. Barnes und S. B. Lucas. Über die Westonzelle [5]). — Vff. bestimmten die EMK einer Reihe von *Westonelementen* und fanden, daß der Temperaturkoëffizient der Elemente der Weston Co., in welchen der

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 93—96. — [2]) Daselbst **14**, 215. — [3]) Lorenz, Elektrochem. Praktikum, Göttingen 1901. — [4]) Chem. News **90**, 225—227. — [5]) J. phys. Chemistry **8**, 196—207.

Elektrolyt eine bei 0° gesättigte $CdSO_4$-Lsg. ist, praktisch Null ist. Ein Element mit bei 20° gesättigter Lsg. ohne Anwesenheit von $CdSO_4$-Kristallen hat den Temperaturkoëffizienten 0,0038. Sind $CdSO_4$-Kristalle vorhanden, so ist der Temperaturkoëffizient abhängig von der Konz. des Cd-Amalgams, mit 14,7 %igem beträgt er 0,0079, mit 13 %igem 0,0054. Genaue Bestimmung des Verhältnisses zwischen dem *Clarkelement* bei 15° und dem *Westonelement* bei 20° ergab 1,406 66, während nach Angaben der Reichsanstalt die Zahl 1,406 65 gilt. *H. D.*

F. Haber und L. Bruner. Das Kohlenelement, eine Knallgaskette[1]). — Es wurden die Vorgänge untersucht, denen die von dem Element: Kohle, Ätzalkali, Eisen gelieferte EMK ihren Ursprung verdankt. Das Eisen ist in geschmolzenem Ätzkali aktiv, d. h. es geht unter Wasserstoffentw. in Eisenoxyd über, solange es nicht von einer fest zusammenhängenden makroskopischen Schicht von Eisenoxyd überzogen ist. Die Passivität des Eisens rührt in diesem Falle sicher von einer Oxyddecke her. Es wirkt im passiven Zustande als Sauerstoffelektrode, sowie die Schmelze eine bestimmte Menge Manganat enthält. Letzteres fehlt selten in Ätznatron völlig; es muß aber, um das passive Eisen oder auch Platin zu einer gut definierten Sauerstoffelektrode zu gestalten, in beträchtlicher Menge vorhanden sein. Je höher die Temperatur ist, um so kleinere Oxydationswirkung zeigt Sauerstoff in Ätznatron, wenn man sie an der EMK mißt. Die Kohle wirkt in geschmolzenem Ätznatron nur vermöge der Wasserentw. elektromotorisch. Die Vff. zeigten, daß sowohl Ameisensäure wie Oxalsäure und Kohlenoxyd in geschmolzenem Ätznatron stürmisch in Carbonat übergehen und Wasserstoff entwickeln und dabei der Elektrode kein stärkeres Reduktionspotential erteilen als reiner gasförmiger Wasserstoff an Platin. Das Kohleelement wirkt daher als Knallgaskette und hat kein technisches Interesse für die Erzeugung elektrischer Energie aus Kohle. Es ließe sich aus den Messungen die EMK der Knallgaskette bei hohen Temperaturen berechnen, wenn man die Dampfspannung des Wasserdampfes über geschmolzenem Ätznatron kennen würde. Indem die Vff. umgekehrt von der Formel für die Knallgaskette bei verschiedenen Temperaturen ausgehen, erhalten sie für die Wasserdampfspannung des geschmolzenen Ätznatrons bei 312, 412 und 533° C die Werte 0,001 72, 0,032 und 0,52 mm Hg. *Bdl.*

E. G. P. Bousfield. Versuche mit einer neuen Primärzelle[2]). — Innerhalb einer porösen Tonzelle befindet sich eine Kohlenelektrode und HNO_3, außerhalb NaOH und ein Metall, z. B. Zn. Zn gibt eine EMK der Zelle von 2,6 Volt, die sehr lange, auch bei Kurzschluß, konstant bleibt. Andere Säuren statt HNO_3 geben zwar zum Teil höhere EMK, aber nicht so gute Konstanz, ebenso andere Metalle statt Zn. 2 Kohlenelektroden geben 1,35 Volt (? Ref.). — In der sich anschließenden Diskussion betont Cooper, daß die hohe EMK nur scheinbar sei, da sie bald auf 1,8 Volt falle, auch habe das Nebeneinander von Säure und Base natürlich erhebliche Nachteile (Salzbildung in der Tonzelle). Swinburne schlägt vor, die beiden Teile durch eine dritte Zelle mit $NaNO_3$ zu trennen. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 697—713. — [2]) Chem. News 89, 201.

A. Heil, Frankfurt a. M. Galvanisches Element. [D. R.-P. Nr. 152659][1]). — HgO und Graphit wird in inniger Mischung als Depolarisator in einer Hülle eingeschlossen und mit einer Ableitungselektrode aus Fe, Ni, Co oder einem ähnlichen indifferenten Metall versehen. Die Lösungselektrode besteht aus Zn oder fein verteiltem Cd und die Erregerfl. aus einer wäss. Lsg. von Na_2SO_4 oder NaOH. *Bsch.*

Ph. Delafon, Paris. Hermetisch verschlossenes Kohle-Zink-Element. [D. R.-P. Nr. 149729][2]). — Die Kohlenelektrode besteht aus 2 Tln., deren jeder ringsherum von der Zinkelektrode umgeben ist. Letztere besteht aus drei durch eine abnehmbare Seitenwand des Elementgefäßes gegeneinander gedrückten und sich mit den Stoßkanten berührenden Platten, deren eine sich zwischen den beiden Kohlenteilen durchzieht, und deren zweite U-förmig um die ganze Kohlenelektrode außen herum gebogen ist und dieselbe an drei Seiten völlig umschließt, während die frei bleibende vierte Seite durch eine dritte Zinkplatte bedeckt wird. *Bsch.*

H. Piqueur, Brüssel. Zink-Kohle-Element mit einer Flüssigkeit. [D. R.-P. Nr. 150911][3]). — Unterchlorige Säure (HClO) in schwacher Lsg. wird zuerst gezwungen, die Kohlekathode zu durchdringen, so daß sie durch den an der Kohle entstehenden H zu HCl reduziert wird und letztere auf die Zinkanode einwirken kann. *Bsch.*

O. Graetzer, Berlin. Galvanische, aus Kohle- und Zinkplatten nach Art einer Voltaschen Säule aufgebaute Batterie. [D. R.-P. Nr. 152230][4]). — Die Batterie besteht aus einem Gefäß, welches oben abgeschlossen werden kann. In der Mitte des Gefäßes steht eine poröse, durch Verschlußstopfen oben abschließbare Tonzelle, welche den Elektrolyten aufzunehmen bestimmt ist. Um die Tonzelle herum sind von unten nach oben ringförmig folgende Schichten gelagert: Filz, Kohle, Filz, Metall, Isolierscheibe usw. Durch die durchgehende, mit Erregerfl. versehene poröse Tonzelle wird der Filzschicht selbsttätig diejenige Flüssigkeitsmenge zugeführt, deren das Element zum gleichmäßigen Arbeiten bedarf. Die Kohle- und Metallelektroden sind durch entsprechende Poldrähte miteinander verbunden. Eine Selbstentladung der Elemente wird dadurch verhindert, daß die Erregerfl. mit den Elektroden nicht unmittelbar in Berührung kommt, daß die Metallelektrode eine so große innere Öffnung hat, daß sie mit der Tonzelle, die den Elektrolyten enthält, nicht in Berührung kommt, und daß die einzelnen Elemente in dem Batterieelement durch Isolierscheiben voneinander getrennt sind. *Bsch.*

L. Löwenstein, Aachen. Galvanisches Element, bei dem das Hinüberwandern der Depolarisationsflüssigkeit nach der negativen Polelektrode durch eine flüssigkeitsdurchlässige metallische Zwischenwand gehemmt wird. [D. R.-P. Nr. 149730][5]). — Die metallische Zwischenwand steht während der Ruheperiode mit der —-Polelektrode durch einen Metalldraht in leitender Verb., zum Zwecke, ein inneres Element zu bilden, in welchem die herüberdiffundierende Salzlsg. derart zersetzt wird, daß sie deren metallischen Bestandteil an der die Kathode bilden-

[1]) Patentbl. 25, 1164. — [2]) Daselbst, S. 656. — [3]) Daselbst, S. 787. — [4]) Daselbst, S. 1131. — [5]) Daselbst, S. 656.

den metallischen Zwischenwand anstatt an der — -Polelektrode abscheidet. *Bsch.*

A. Micka, Barcelona. Vorrichtung zur Bestimmung des Ladezustandes einer Sammlerzelle. [D. R.-P. Nr. 149459][1]). — In einem in die Sammlerzelle unter dem Spiegel des Elektrolyten auf geeignete Weise eingehängten Gefäße, in dem sich stets von selbst der bei der höchsten Ladung gesättigte Elektrolyt (Säure) erhält, und zweitens im Elektrolyten derselben Sammlerzelle schwimmen je ein Schwimmer (Aräometer). Die Schwimmer zeigen durch die Differenz der DD. der Fll. den jeweiligen Ladezustand der Zelle an. *Bsch.*

Th. A. Edison, New Jersey, V. St. A. Sammlerelektrode mit der aktiven Masse beigemischtem Graphit. [D. R.-P. Nr. 147468][2]). — Der fein zerteilten Elektrodenmasse werden Graphitschuppen beigemischt, welche eine größere Flächenausdehnung besitzen als die Durchbohrungen des die wirksame Masse umschließenden Behälters, zum Zweck, die Leitfähigkeit der wirksamen Masse zu erhöhen und ein Herauspressen derselben bei ihrer Expansion durch die Öffnungen der Behälterwände zu verhindern. *Bsch.*

L. Engelmann, Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sammlerplatten. [D. R.-P. Nr. 148618][3]). — Glatte Bleiplatten werden durch messerähnliche, zu Kämmen vereinigte Werkzeuge, die senkrecht zur Plattenfläche stehen, bearbeitet, indem die Bleiplatte oder die Messer, oder auch beide gegeneinander gradlinig in Richtung der Platte hin und her bewegt werden, so daß die langsam vorgeschobenen Messer in die Platte eindringen, das Pb in ihre Zwischenräume drängen und so Rippen auftreiben, die über die ursprüngliche Plattenfläche emporragen. *Bsch.*

A. Meygret, Paris. Verfahren zur Herstellung von durchlochten, mit isolierendem, feinlöcherigem Überzug versehenen Elektroden für elektrische Sammler. [D. R.-P. Nr. 152630][4]). — Die aus wirksamer Masse hergestellte Platte wird mit vielen durch sie hindurchgehenden Löchern versehen und dann in ein Bad von Firnis, Kollodium oder Celluloid eingetaucht, bis ein kräftiger Überzug hergestellt ist. Derselbe wird, um dem Elektrolyten den Zutritt zur aktiven Masse zu gestatten, durch Verarbeitung mittels mit Spitzen besetzter Rädchen mit vielen kleinen Löchern versehen. *Bsch.*

Pflüger Akkumulatoren-Werke, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit die wirksame Masse durchziehenden Kanälen. [D. R.-P. Nr. 153098][5]). — Pastierte und nach dem Planté-Verfahren mit einer wirksamen Schicht überzogene Platten aus Blei, einer Bleilegierung od. dgl. werden einer über dem Smp. des Plattenmetalls liegenden Temperatur ausgesetzt, so daß dieses bis auf dünne, an der wirksamen Masse anliegende Metallhäute herausschmilzt und innerhalb der Masse dem Elektrolyten zugängliche Kanäle entstehen. *Bsch.*

Akkumulatorenfabrik A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler unter Verwendung von aufquellbarer, wirksamer Masse. [D. R.-P. Nr. 153139][6]). — Damit die bei Zusatz von inerten, das Sintern verhindernden Körpern (Koks,

---

[1]) Patentbl. 25, 691. — [2]) Daselbst, S. 458. — [3]) Daselbst, S. 701. — [4]) Daselbst, S. 1132. — [5]) Daselbst, S. 1164. — [6]) Daselbst, S. 1244.

Gips usw.) auftretende Quellung der wirksamen Masse negativer Polelektroden bei Verwendung gitterförmiger, d. h. aus einzelnen Zellen zusammengesetzter Masseträger, ungestört innerhalb der Zellen erfolgen kann, werden die Zellenhohlräume, die mit durchlöcherten Platten, Blechen oder Drahtnetzen geschlossen werden, nur teilweise mit wirksamer Masse ausgefüllt. Dies kann so geschehen, daß die Masse in Form von Pastillen von entsprechender Größe eingefüllt wird, oder so, daß der wirksamen Masse l. Stoffe zugesetzt werden, durch deren Auslaugung der nötige Raum für das ungestörte Aufquellen der Masse innerhalb der Zellenhohlräume gewonnen wird. Die Masseträger können so ausgebildet werden, daß zwei einseitig mittels durchlöcherter Platten usw. abgeschlossene Gitter mit der offenen Seite aufeinandergelegt werden, so daß die wirksame Masse des einen Gitters in leere Zellen des anderen hineinquellen kann. *Bsch.*

H. C. Porter, Wankegan, V. St. A. Verfahren zur Herstellung einer Sammlerplatte. [D. R.-P. Nr. 154357] [1]). — Die Herstellung der Elektrode geschieht in der Weise, daß zuerst eine rostartige Platte mit der wirksamen Masse ausgestrichen wird. Darauf wird die Platte mit einer metallischen Hülle umkleidet und einer Pressung unterworfen, wobei eine Anzahl von Löchern in die Hülle hineingedrückt wird. Die Metallränder der Durchlochungen ragen infolgedessen in die wirksame Masse hinein, und wenn alsdann die Platte mit einem Schuh versehen und in bekannter Weise formiert wird, so bilden die Durchlochungen eine große Anzahl von Berührungspunkten zwischen Metall und Masse. *Bsch.*

R. Goetze, Berlin. Verfahren zur Herstellung versandfähiger, in Bleischwammplatten umgewandelter und daraus durch Formation wieder zu erhaltender positiver Polelektroden. [D. R.-P. Nr. 155105] [2]). — Die mit Bleischwamm bedeckte Platte wird in eine Salzlsg. getaucht und dann an der Luft getrocknet. Es werden so zwischen die Körnchen der Bleischwammschicht feste Stoffe eingebettet, die ein Zusammenwachsen der Körnchen während des Lagerns verhindern sollen. *Bsch.*

M. Schneider, Dresden-Plauen. Elektrischer Sammler. [D. R.-P. Nr. 154224] [3]). — Die +-Polelektrode besteht aus übereinander geschichteten, trichterartig gestalteten und auf der Oberfläche mit sich kreuzenden Rippen versehenen Bleilamellen, welche um einen zentralen, aus einem Pb-Cylinder oder Stab gebildeten Kern gruppiert und mit diesem am inneren Rande bzw. in der Mitte durch Zusammenschmelzen zu einem Stück vereinigt sind. Um eine bessere Ausnutzung der Lamellen zu erzielen, sind an der +-Polelektrode senkrechte, in der Richtung der Durchmesser verlaufende Schlitze angebracht, in welche radiale Ansätze der —-Polelektrode hineinragen, welch letztere selbst cylindrisch geformt ist und die +-Polelektrode umschließt. *Bsch.*

Henry J. S. Sand. Die Messung des Potentials von Elektroden in stationären Flüssigkeiten, Bestimmung der Konzentrationsänderung an der Kathode während der Elektrolyse [4]). — Vf. beschreibt einen App. zur Bestimmung von Elektrodenpotentialen in Lsgg., deren Konz. in der Nähe der Elektrode möglichst konstant ist. Der Heber, welcher

[1]) Patentbl. 25, 1543. — [2]) Daselbst, S. 1701. — [3]) Daselbst, S. 1542. — [4]) Chem. News 90, 231.

zur Vergleichselektrode führt, liegt 3 bis 4 mm von der absolut horizontal stehenden Elektrodenfläche entfernt, und die Anordnung gestattete die Messung des Widerstandes zwischen dem Heber und der Elektrode. Eine Reihe von Messungen in $CuSO_4$-Lsgg. gab so gute Werte, daß daraus der Diffusionskoëffizient des $CuSO_4$ berechnet werden konnte, während Silberlsgg. unregelmäßige Resultate gaben. Wenn mehrere Rkk. möglich sind, so zeigt die Potentialmessung sehr scharf den Punkt an, wo die zweite Rk. eintritt, d. h. sie ist vorzüglich zu Zersetzungsspannungsmessungen zu gebrauchen. So konnten z. B. die Potentiale der Reduktion von $CuCl_2$ zu $CuCl$ und zu Cu in alkoh. Lsg. gut bestimmt werden. Bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in W. sinkt das Potential nach einiger Zeit, wahrscheinlich infolge von Änderung der Elektrode. *H. D.*

W. Jaeger. Die Polarisation galvanischer Elemente bei Gegenwart von festem Salz [1]). — Die Polarisation besteht in Konz.-Änderungen, und zwar beim *Cadmiumelement* in Änderung der $CdSO_4$-Konz. an der Cadmiumamalgamelektrode und von Hg_2SO_4 an der Hg-Elektrode. Ausgeglichen wird die Konz.-Verschiebung durch Diffusion, und wenn, wie beim Cadmiumelement, festes Salz vorhanden ist, durch Auflösung oder Auskristallisieren desselben. Vf. berechnet die Geschwindigkeit der Depolarisation durch diese Vorgänge und daraus eine Formel für den Gang der Polarisation mit der Zeit der Beanspruchung des Elementes. Es ergab sich, daß die Gesamtpolarisation ausschließlich durch Konz.-Änderung des $CdSO_4$ verursacht wird, während das Hg_2SO_4 infolge seiner feinen Verteilung sich nicht daran beteiligt. Aus der Theorie des Vf. und seinen Messungen, die mit derselben gut übereinstimmen, zeigt sich, daß die Polarisation zuerst sehr schnell mit der Zeit wächst, dann immer langsamer, schließlich sich einem Grenzwert asymptotisch nähernd. Übrigens ist sie bei Anwesenheit der festen Salze nicht groß und verschwindet sehr schnell (um so schneller, je feiner der feste Stoff verteilt ist), hat also auf den Gebrauch des Elementes wenig Einfluß. *H. D.*

E. Rothé. Über die Polarisation von Elektroden [2]).

Derselbe. Polarisation der Elektroden von Platin, Gold und Palladium [3]).

Derselbe. Polarisation der Hg-Elektroden [4]). — Vf. bespricht zunächst die verschiedenen theoretischen Auffassungen über die Polarisation unter verschiedenen Bedingungen, die Kondensatortheorie, die thermodynamische und die elektrochemische. Er weist darauf hin, daß besonders die chemischen Rkk., die vor dem Auftreten sichtbarer Elektrolyse erfolgen, von Wichtigkeit sind, und beschäftigt sich mit der genauen Beschreibung des Reststromes und der bei ihm stattfindenden Vorgänge. Im allgemeinen sind sämtliche Versuche des Vfs. an Pt-, Au- und Pd-Elektroden erklärlich durch die jetzt wohl allgemeine Auffassung, daß die Polarisation durch Auflösung der Gase O und H im Elektrodenmaterial verursacht wird. Vf. glaubt allerdings, daß anodisch Bildung von Pt-Oxyd, kathodisch eine solche von Pt-Hydrat stattfindet,

[1]) Ann. Phys. [4] 14, 726—741. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 1, 215—288. — [3]) Daselbst, S. 289—337. — [4]) Daselbst, S. 433—553.

aber diese Auffassung ist offenbar mindestens unnötig, und man kommt mit der Annahme eines einfachen Lösungsvorgangs der Gase in den Metallen bis zu einer der betreffenden EMK entsprechenden Konz. vollkommen aus. Wir müssen uns begnügen, aus den sehr zahlreichen einzelnen Versuchen des Vfs. die wichtigsten herauszugreifen, zumal da ein größerer Teil dieser Erscheinungen bereits bekannt war; vgl. Danneel, Handbuch der Elektrochemie [1]). Die dort ausgesprochene Vermutung, daß die kathodische Polarisation wegen der größeren Diffusionsfähigkeit des H_2 im Pt der anodischen voranschreitet und daß die anodische Polarisation ev. zu hoch werden kann, weil die Oberfläche der Elektrode infolge der langsameren Diffusion des O sich schneller bis zu ihrem Maximalwert belädt, wurde vom Vf. bestätigt. Den Zersetzungsspannungsknick bei 1,08 Volt in H_2SO_4, den Glaser der Entladung von O-Ionen zugeschrieben hat, fand Vf. ebenfalls, aber nur, wenn bei ungleichen Elektrodengrößen die Stromstärke sofort gemessen wurde, nicht nach längerer Zeit. Vf. glaubt deshalb, daß er lediglich durch die ungleiche Polarisation beider Elektroden bedingt ist. Bei gleichen Elektroden tritt stets sichtbare Gasentwickelung zwischen 1,55 und 1,57 Volt auf. Sind die Elektroden dagegen verschieden groß, so kann an der einen schon Gas auftreten, wenn die andere noch nicht ganz polarisiert ist (vgl. auch darüber Danneel). Allgemein zieht Vf. aus seinen vielen Versuchen den längst bekannten Schluß, daß die untersuchten *Voltameter* sich wie Sekundärelemente verhalten und daß nicht nur elektrische Ladungen der Elektroden, sondern chemische Rkk. die Ursache der Polarisation sind. Die Erscheinungen an kleinen Hg-Elektroden sind im allgemeinen dieselben wie am Pt. Bei der kathodischen Polarisation des Hg findet Vf. 3 Abschnitte, die er mit der Diffusion und Absorption zu erklären sucht. Auch die Elektrokapillarität zieht er in seine Betrachtungen hinein. Durch sämtliche Resultate wird die Auffassung gestützt, nach der ein Voltameter eine Vereinigung von Kondensator und Akkumulator ist, eine Auffassung, die der Vf. fälschlicherweise Bouty zuschreibt. *H. D.*

F. Foerster und A. Piguet. Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwickelung [2]). — Nach Foerster und Müller [3]) steigt das Potential einer Anode, an welcher Sauerstoff entwickelt wird, während der Elektrolyse. Ferner haben Coehn und Osaka [4]) gefunden, daß auch für die anodische O_2-Entw. die verschiedenen Metalle eine verschiedene „Überspannung" haben, ebenso wie für die H_2-Entw. Vff. versuchten, wie sich die *Überspannung* nach längerem Stromdurchgang gestaltet, die für die praktische Elektrolyse wesentlicher ist als die von Coehn und Osaka beobachtete Überspannung für das erste Auftreten von O_2-Bläschen. Vff. elektrolysierten NaOH und H_2SO_4 mit konstant 0,033 Amp./qcm. Als Anodenmaterial dienten: Glattes, mit grauem Pt-Schwamm durch Ausglühen von Pt-Schwarz überzogenes, sowie schwarz platiniertes Pt, glattes Ir, Pd, Ni und Walzeisen. Beim glatten Pt steigt vom Erscheinen der ersten Bläschen ab die Spannung schnell um etwa 0,6 Volt, um dann konstant zu werden. Ähnlich verhalten

[1]) Knapp in Halle, 1902. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 714—721. — [3]) Daselbst 8, 515. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 86; JB. f. 1903, S. 186.

sich die anderen Metalle, aber die Steigung ist geringer. Der endgültige konstante Wert, der beim glatten Pt bei etwa 2,9 Volt ist, liegt beim Ir, Pd und grauen Pt in der Nähe von 2,5, bei platiniertem Pt bei etwa 2,3 und bei Fe und Ni bei etwa 2,0, wenn der Elektrolyt KOH ist. Bei H_2SO_4 sind die Werte etwas anders, aber auch hier ist das Potential an glattem Pt bei weitem am höchsten. Vff. diskutieren an der Hand ihrer Versuche eine von Haber[1]) gegebene Auffassung, daß gasentwickelnde glatte Elektroden sich während der Elektrolyse mit einer dünnen Gashülle umkleiden, die durch Adsorption festgehalten wird, und die für das Elektrodenpotential eine Verstärkung des idealen Dielektrikums, welches nach der Helmholtzschen Doppelschichttheorie anzunehmen ist, bedeutet. Vff. zeigen, daß die Habersche Theorie ihre Versuche vollkommen zu erklären vermag. *H. D.*

Emil Bose. Bemerkung zur Abhandlung der Herren Luther und Brislee: Zur Kenntnis des Verhaltens unangreifbarer Elektroden bei der Elektrolyse von Salzsäure[2]). — Vf. erinnert an seine Dissertation[3]), in der die von Luther und Brislee[4]) beobachteten Erscheinungen bei der Chlorabscheidung und der horizontale Teil der Zersetzungsspannungskurve bereits in ähnlicher Weise diskutiert seien wie jetzt von Luther und Brislee; ferner daran, daß dieselbe Erscheinung z. B. auch beim Brom auftrete. Auch beim Kupfer verrät die Kurve deutlich das Stattfinden zweier Vorgänge. Übrigens können ähnliche Erscheinungen durch Ausbildung von Übergangswiderständen auftreten. *H. D.*

F. Haber und R. Ruß. Über die elektrische Reduktion[5]). — Die Arbeit steht in enger Beziehung zu derjenigen von Ruß[6]). Haber hat früher zwei Ausgangspunkte für die Theorie der elektrolytischen Reduktionen gewählt; der eine fußt auf der Vorstellung, daß an der polarisierten Kathode zwischen $H^{\cdot}$-Ionen und dem entladenen H_2 ein ergochemisches Gleichgewicht herrscht. Der andere besteht in der Annahme, daß dieser H_2 nach den Gesetzen der Reaktionskinetik homogener Systeme mit dem gelösten Depolarisator reagiert. Die erste Überlegung führt zu der Nernstschen Formel: $E = RT ln \frac{C_H}{C_H^{\cdot}}$ und die letztere zu der Formel: $J = k'' C_H^2 . C_M$, bzw. bei nicht zu Ende verlaufender Rk.: $J + k''' C_{MH_2} = k'' C_M . C_H^2$, wo k'' und k''' Geschwindigkeitskonstanten, C_M die Konzentration des Depolarisators, C_{MH_2} die des Reduktionsproduktes und J die Stromstärke ist. Bei nicht umkehrbarer Reduktion ergibt sich die Formel:

$$E = \frac{RT}{2} ln \frac{J}{C_{Depolarisator}} - Konstante,$$

während die Beobachtung auf die Formel:

$$E = x \frac{RT}{2} ln \frac{J}{C_{Depolarisator}} - Konstante \quad . . . (1)$$

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 8, 539. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 227—228. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 5, 153; JB. f. 1898, S. 179. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 45, 216; JB. f. 1903, S. 186. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 257—335. — [6]) Daselbst 44, 641; JB. f. 1903, S. 187.

führt. Vff. diskutieren die Bedeutung des Faktors x, der von der Vergangenheit der Elektrode, von ihrem Material und vom Elektrolyten abhängt. Auf alle Fälle ist die Formel keine verkleidete Diffusionsformel, und an der Grenzfläche zwischen Lsg. und polarisierten Elektroden braucht kein Gleichgewicht hinsichtlich aller beteiligten Stoffe zu bestehen. Durch gute Rührung, kleine Stromdichten und große Konz. des Depolarisators wird die Verarmung desselben an der Grenzfläche zwischen Kathode und Elektrolyt ein Minimum, was Vff. beweisen. Ferner beweisen sie, daß die heterogenen von ihnen studierten Systeme nach dem Gesetz der Reaktionskinetik zu behandeln sind, die für homogene Systeme gelten, deren Gültigkeit für heterogene Systeme aber zweifelhaft ist. Von ihren Beweisen ist folgender der wichtigste: Bei der Polarisation einer Jod-Jodwasserstoffelektrode und einer Chinon-Hydrochinonelektrode, welche beide äquipotentiell sind, sind die Verarmungserscheinungen bei der ersteren leichter, wiewohl sich die erstere schwächer als die letztere polarisiert. Die Polarisation der ersteren läßt sich gut als Konzentrationspolarisation erklären, die der letzteren nicht, wenn man nicht annehmen will, daß die Diffusionskoëffizienten von Chinon und Hydrochinon 1000 fach verschieden sind von denjenigen anderer ähnlicher Stoffe. — Für x gibt es zwei Erklärungen: Entweder darf man die Konz. des H_2 in der Elektrodenoberfläche (C_H) nicht nach den Gasgesetzen behandeln. Gelten für diesen H_2 die analogen Gesetze wie für die aktiven Massen in konz. Lsgg., so braucht die einfache Nernstsche Formel für Konzentrationsketten nicht gültig zu sein, sondern dieselbe kann mit dem Faktor x behaftet sein, also:

$$E - E' = x R T ln \frac{C_H}{C'_H}.$$

Eine zweite Möglichkeit ist, daß sich bei der Gaspolarisation das Dielektrikum der molekularen Doppelschicht an der Kathode ändert, wodurch elektrostatische Arbeit auftreten würde, die in der Nernstschen Formel nicht berücksichtigt ist. Vff. machen Versuche mit Nitrobenzol und finden die obige Formel (1) sehr gut bestätigt. Zur Erklärung der Polarisationserscheinung der Jod-Jodwasserstoff- und Chinon-Hydrochinonelektrode werden eingehende Versuche über Gleichgewicht und Temperaturkoëffizient der Rkk:

Chinon + Wasserstoff = Hydrochinon,
Jod + Wasserstoff = Jodwasserstoff

angeschlossen. Die Arbeit enthält eine sehr große Anzahl theoretisch elektrochemisch interessanter Einzelheiten. *H. D.*

Franz Fischer. Die anodische Zerstäubung des Kupfers[1]. — Elektrolysiert man H_2SO_4 mit einer Cu-Anode bei hoher Stromdichte, so tritt, wie bereits länger bekannt, eine Zerstäubung der Elektrode ein. Es entsteht dort ein festes Salz, sobald die Bildungsgeschwindigkeit dieses Salzes größer wird als die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalls. Hält man die Stromstärke konstant, so steigen infolge dieser Verkrustung die Stromdichte auf den nicht verkrusteten Stellen und der Spannungsverbrauch. Solange die Anode kalt ist, entsteht neben dem $CuSO_4$

[1] Zeitschr. Elektrochem. 10, 421—430.

anodisch O_2. Wird die Anode aber heiß, so bilden sich neben dem $CuSO_4$ wachsende Mengen Cu_2SO_4. Schließlich gelangt die Lsg. zum Sieden, wodurch unter singendem Geräusch die Kruste mitsamt dem Cu_2SO_4 in die kalte Lsg. geschleudert wird; letzteres zerfällt nach der Gleichung: $Cu_2SO_4 = Cu + CuSO_4$ oder $2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$, weil das Gleichgewicht dieser Rk. um so mehr auf der Seite der Cu_2SO_4-Bildung liegt, je höher die Temperatur ist. Je höher die Temperatur werden kann, bevor die Lsg. siedet, je höher also die H_2SO_4-Konz. ist, um so stärker ist die Cu_2SO_4-Bildung, d. h. um so mehr Cu-Staub entsteht im Verhältnis zum gebildeten $CuSO_4$. Bis zu 50 Proz. der Anode kann primär als Cu_2SO_4 in Lsg. gehen. — In neutralen Sulfatlsgg. zerfällt die Cu-Anode zu orangegelbem CuOH, entstanden durch Hydrolyse des Cu_2SO_4. Bei Chloridlsgg., in denen das Cu ohne weiteres einwertig in Lsg. geht, findet eine solche Zerstäubung nicht statt. — Der Cu-Staub kann Reduktionen hervorrufen, so z. B. werden Chromsäure, Permanganat, Ferrisalz usw. an der Cu-Anode leicht reduziert. *H. D.*

Franz Fischer. Beiträge zur Kenntnis des anodischen Verhaltens von Kupfer und Aluminium [1]). — Vf. schildert hier die in vorigem Referat erwähnten Versuche genauer und schließt Versuche über das Al an. Über die Resultate mit Cu siehe voriges Referat. Für beide Metalle gilt folgendes: Cu-Anoden wie auch Al-Anoden verhalten sich bei Anwesenheit eines Übergangswiderstandes analog. Hält man die Klemmenspannung konstant, so steigt wegen der Zunahme der Schicht der anodische Spannungsverbrauch, und die Stromstärke sinkt. Wird dagegen die Schicht infolge der Jouleschen Wärme erwärmt, so übersteigt die Auflösungsgeschwindigkeit der Schicht ihre Bildungsgeschwindigkeit; der Spannungsverbrauch sinkt, die Stromstärke wächst. Die Abnahme des Schichtwiderstandes mit steigender Schichttemperatur ist beim Cu doppelt so groß als beim Al. Über den Sdp. der Lsg. hinaus kann aber die Schicht nicht erwärmt werden, denn durch das Sieden wird sie zerstört. Da die Zerstörung eine Folge der Erwärmung ist, so kann man bei beiden Metallen die Schichtzerstäubung hintanhalten und somit die „Ventilwirkung" aufrecht erhalten bis zu höheren Spannungen (beim Al z. B. bis über 200 Volt, während sie sonst bei 20 bis 30 Volt verschwindet), wenn man die hohle Anode (z. B. Metallröhre) durch W.-Durchfluß kühlt. Bei gekühlten Al-Röhrenanoden erreichen die Schichten große mechanische Festigkeit; macht man solche Anoden zur Kathode, so bleibt der Spannungsverbrauch an ihnen derselbe. Umgekehrt sind die aus nicht gekühlten Anoden bestehenden Schichten sehr dünn. Die Ventilwirkung besteht darin, daß der anodische Stromstoß die Schicht bildet, der bei dem kathodischen entstehende H_2 sie wieder zerstört. *H. D.*

Franz Fischer. Übergangswiderstand und Polarisation an der Aluminiumanode, ein Beitrag zur Kenntnis der Ventil- oder Drosselzelle [2]). — Die im vorigen Referat mitgeteilten Ergebnisse werden hier genauer beschrieben und speziell die Verteilung der Spannung auf Anode, Kathode und Elektrolyt im einzelnen angegeben. *H. D.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 177—219. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 869—877.

O. Sackur. Die anodische Auflösung der Metalle und deren Passivität [1]). — Die Ausfällung von Kupfer und anderen Metallen durch Zink findet bisweilen nur außerordentlich langsam oder überhaupt nicht statt. Zink ist daher in diesen Lsgg. passiv. Die Passivität des Zinks ist bedingt durch die Abwesenheit gewisser aktivierender Ionen und durch die Kleinheit der bei der Ausfällung gewonnenen Arbeit. Man kann nun den Anodenvorgang primär als eine Entladung der Anionen und Fortschaffung der freigewordenen negativen Elektronen im Metall auffassen. Sind die entladenen Anionen nicht imstande, mit dem Elektrodenmetall unter Salzbildung zu reagieren, so sind die Elektroden unangreifbar. Geht die Rk. zwischen Anionen und Metall nicht schnell genug, um alle zugeführten Anionen zu depolarisieren, so erscheinen die Metalle passiv. Die Tatsache, daß bei allen Metallen gewisse Anionen (NO_3, ClO_3) passivierend, andere dagegen, wie die Halogene, aktivierend wirken und noch andere eine Mittelstellung einnehmen, legt die Vermutung nahe, daß die anodische Auflösung der Metalle durch die gleiche Zwischenrk. bestimmt ist. Zwischen einem z. B. zweiwertigen Metall und einer Lsg. stellt sich nämlich ein Gleichgewichtszustand ein nach der Gleichung: $Me + 2H^{\cdot} \rightleftarrows Me^{\cdot\cdot} + H_2$. Die Metallauflsg. kann nur dann stetig fortschreiten, wenn der entladene H fortwährend weggefangen wird, und dies bewirken die entladenen Anionen. Geht diese Rk. zwischen Wasserstoff und Anion, z. B. Sauerstoff, nur langsam vor sich, dann sind die Metalle passiv, sie besitzen also eine geringe katalytische Wirkung auf die Verbrennungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Demnach steht die Fähigkeit der Metalle, passiv zu werden, im umgekehrten Verhältnis zu ihrer katalytischen Wirksamkeit für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff. Die Zurückführung der Passivität der Metalle auf ihren katalytischen Einfluß auf die Wasserstoffverbrennung steht mit keiner bisher bekannten Tatsache im Widerspruch. *H. R.*

W. Muthmann und F. Fraunberger. Über Passivität der Metalle [2]). — Durch Messung der Spannungen der Metalle nach verschiedener Vorbehandlung in normaler Chlorkaliumlsg. gegen die Normalelektrode wurde die *Aktivierung und Passivierung verschiedener Metalle* untersucht. Dabei erwiesen sich Uran und Mangan als nicht passivierbar, wohl aber die übrigen untersuchten Metalle, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob und Ruthenium. Von diesen zeigt Niob den größten Unterschied zwischen aktivem und passivem Zustand, nämlich 2,45 Volt. Bemerkenswert ist, daß Niob nach der Passivierung durch Chromsäure ein stärkeres Oxydationspotential zeigt als Platin in Chromsäure. Der Sauerstoff der Luft macht die passivierbaren Metalle ebenfalls passiv, aber nicht so stark wie die Oxydationsmittel. Beim Lagern an der Luft werden passivierte Metalle unedler, aktivierte Metalle edler, so daß von beiden Seiten derselbe Mittelwert, das Luftpotential, erreicht wird. Die Einstellung auf dieses erfolgt schneller von der aktiven als von der passiven Seite. Während Chrom durch Salz- und Schwefelsäure aktiviert wird, wirken beide Säuren auf Molybdän und Wolfram passivierend, wobei die Konz. der

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 841—844. — [2]) Sitzungsber. d. math.-phys. Klasse d. Bayer. Akad. d. Wissensch. **34**, 201—241.

Säure kaum von Einfluß ist. Besonders stark wirkt Schwefelsäure schon in kleinen Mengen passivierend auf Eisen, Kobalt und Nickel. Diese drei Metalle haben im aktivsten Zustande, wie man ihn durch Abschleifen und momentanes Eintauchen in die Lsgg. erhält, ein um 0,2 bis 0,3 Volt unedleres elektrolytisches Potential, als es nach den Messungen von Neumann erscheint. Sie werden durch Luft sehr schnell passiviert. Behandlung mit elektrolytischem Wasserstoff wirkt auf den durch Abschleifen gewonnenen aktiven Zustand erhaltend, bedingt oder steigert ihn aber nicht. Die Vff. nehmen an, daß im passiven Zustande die Metalle mit einer festen Lsg. von Sauerstoff in dem Metall bedeckt sind und daß der Grad der Passivität von der Menge des gelösten Sauerstoffs abhängt. *Bdl.*

W. A. Hollis. Passivität von Metallen in Beziehung zu Zeit und Temperatur [1]). — Beobachtungen an Eisen, Nickel, Kupfer und Kobalt lehren, daß ihr passives Verhalten gegen rauchende Salpetersäure einen relativen Zustand darstellt, der von der Struktur der Metalle, der Zeit und der Temperatur abhängt. Jedes Metall besitzt einen kritischen Temperaturpunkt, oberhalb dessen die *Passivität* schwindet; der Übergang ist im allgemeinen plötzlich. Der kritische Punkt liegt beim Eisen nahe bei 100°, beim Kobalt bei 10°, beim Nickel bei etwa 80° und beim Kupfer etwas über 10°. Verschiedene Proben desselben Metalls verhalten sich etwas abweichend. Passiv nennt der Vf. ein Metall, wenn es mit rauchender Salpetersäure während 10 Sekunden keine sichtbare Auflösung zeigt. Unter dem kritischen Punkt liegt eine Temperaturzone von 20°, wo dasselbe Metall je nach den äußeren Umständen passiv ist oder nicht. Die Lage der kritischen Temperatur wird mit durch die Reinheit des Metalls bedingt. *Hz.*

Wolf Johannes Müller. Zur Passivität der Metalle [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Fu.*

W. J. Müller und J. Königsberger. Über das Reflexionsvermögen von passivem Eisen [4]). — Die Untersuchung der Reflexion an aktiven und passiven Metallen erlaubt zu prüfen, ob die *Passivität* durch einen schützenden Überzug von Oxyden in bestimmter Dicke auf dem Metall verursacht wird, oder ob dieselbe gemäß der von Müller [5]) aufgestellten Theorie durch Verschiedenheit der Dissoziation von Metallionen und Elektronen im Metall oder, was dasselbe ist, durch andere Wertigkeit bedingt ist. Die bisher von Micheli [6]) ausgeführten Messungen können aus verschiedenen Gründen nicht für einwandfrei gelten. Er fand für aktives Eisen die Reflexionskonstante $R = 59{,}5$ Proz. (nach Drude $R = 62{,}0$ Proz.), für passives Eisen aber $R = 57{,}0$ Proz. Müller und Königsberger führten die Messungen nach der von letzterem [7]) angegebenen Methode bei senkrechter Incidenz an kleinen Eisenspiegeln aus, die sorgfältig poliert waren und deren einer in verd. Natronlauge mit schwachem Strome passiviert wurde. Das Verhältnis

---

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, 462—465; Ref. Chem. Centr. 75, II, 818. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 577—584; Zeitschr. Elektrochem. 10, 518—520. — [3]) JB. f. 1903, S. 189. — [4]) Physik. Zeitschr. 5, 413—414. — [5]) JB. f. 1903, S. 189. — [6]) Arch. ph. nat. [4] 10, 122 (1900). — [7]) Physik. Zeitschr. 4, 345 u. 494 (1903).

der Reflexion beider Spiegel blieb bei Passivierung des einen bis auf die Fehlergrenze der Messungsmethode, d. h. auf 0,2 Proz. ungeändert. Es wird also hiernach das Reflexionsvermögen des Eisens durch Passivierung nicht geändert, das Vorhandensein einer Oxydhaut ist optisch nicht nachweisbar, jedenfalls müßte dieselbe dünner sein als $^1/_{10}\,\lambda$. Daß aber die Passivität überhaupt nicht durch eine solche dünne Oxydhaut veranlaßt wird, läßt sich auch durch diese Versuche nicht endgültig entscheiden. *R.*

W. J. Müller und J. Königsberger. Über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen[1]). — Die Angaben der Vff.[2]) über das Reflexionsvermögen des aktiven und passiven Eisens sind von Bernouilli[3]) angegriffen worden. Die Bedenken Bernouillis sind aber unbegründet, da die Vff. nicht in linear polarisiertem und weißem Licht beobachtet haben, sondern bei $\lambda = 589\,\mu\mu$ und $650\,\mu\mu$. Die Messung des Reflexionsvermögens eignet sich sehr gut zur Feststellung von Oberflächenschichten, wie auch aus Angaben von Drude, Rayleigh u. a. hervorgeht. *Hz.*

M. Le Blanc und Mario G. Levy. Über die Passivität des Nickels[4]). — Nach einer Literaturzusammenstellung über die *Passivität des Ni* beschreiben Vff. Elektrolyse mit Ni-Anoden, in Lsgg. verschiedener Salze, verschiedener Konz., bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen. Von den 20 untersuchten Salzen geht das Ni quantitativ in Lsg. in halogen- und cyanhaltigen Lsgg. und in H_2SO_4, bleibt dagegen in anderen ungelöst. Bei Acetatlsgg. ist die Auflösung verschieden je nach der Vorbehandlung des Metalls, das zuweilen passiv ist und sich zuweilen bis zu 80 Proz. der Faradayschen Ausbeute löst. Längere Zeit mit $CuSO_4$- und $AgNO_3$-Lsg. in Berührung, verändert es sich nicht. Die Natur des Kations ist ohne Einfluß, abgesehen vom H, denn Ni löst sich anodisch in H_2SO_4, aber nicht in den Sulfaten. Erhöhung der Temperatur begünstigt den Übergang in den aktiven Zustand, denn die Ni-Anode löst sich bei 80° in fast quantitativer Ausbeute auch in solchen Lsgg., in denen sie sich bei Zimmertemperatur nicht löst. Nur in KOH ist das Metall auch bei 80° passiv. Je höher die Stromdichte, desto passiver zeigt sich das Ni. Oft ist in den ersten Minuten das Metall noch vollkommen aktiv und wird dann plötzlich passiv. Die Konz. der Lsg. ist von geringem Einfluß. Versuche mit gemischten Elektrolyten führten zu dem Schluß, daß die Passivität nicht auf Ausbildung einer schützenden, festen Anodenschicht beruht. Vff. sind dahingegen der Ansicht, daß man es bei der Passivität mit einem reinen Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit zu tun hat, und führen eine Reihe von Versuchen an, die ihre Ansicht stützen. *H. D.*

A. L. Bernouilli. Optische Reflexionskonstanten und elektromotorischer Zustand beim Chrom[5]). — Vf. erörtert die Frage, ob die Reflexionskonstanten eines aktiven Metallspiegels andere sind als die eines passiven. Frühere Untersuchungen hatten erwiesen, daß Haupteinfallswinkel und Hauptazimut beim aktiven Eisen verschieden sind

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 797—798. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Vgl. die folgenden Referate. — [4]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 183—195. — [5]) Physik. Zeitschr. 5, 632—634.

von den entsprechenden Werten beim passiven Eisen. Die entgegengesetzte Meinung von Müller und Königsberger [1]) kann widerlegt werden. — Mit HNO_3 passiviertes Cr soll nach Michéli [2]) keine Änderung der optischen Konstanten zeigen. Vf. fand aber, daß mit Luft und mit in Benzol gelöstem Chinon passiviertes Cr diese Änderung deutlich wahrnehmen läßt, also bei dieser Passivierungsmethode mit einer nachweisbaren Deckschicht überzogen ist. Die EMK gegenüber Pt in NH_4NO_3 wurde vor und nach der optischen Messung gemessen. Michélis Messungen an mit HNO_3 passiviertem Cr wurden bestätigt. Vf. gelang es nun, analytisch nachzuweisen, daß mit HNO_3 passiviertes Cr in seinen Poren NO_2 einschließt. Diese Gasschicht, welche den Haupteinfallswinkel nicht beeinflußt, spielt nach Ansicht des Vfs. eine wichtige Rolle bei der Passivierung mit HNO_3. *Ba.*

W. Loeb und R. W. Moore. Die Bedeutung des Kathodenmaterials für die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols [3]). — Auf die Reduktion organischer Stoffe hat das als Kathode benutzte Metall einen wesentlichen Einfluß, über dessen Ursache noch keine definitive Entscheidung getroffen ist. Loeb nimmt an, daß die von dem Metall in Lsg. geschickten Metallionen nach ihrer Wiederentladung die Reduktion verursachen. Bei unangreifbaren Metallen würden statt der Metallionen die $H^{\cdot}$-Ionen eintreten. Vff. reduzierten *Nitrobenzol* in 2%igem wäss. NaOH bei konstantem Potential, und zwar entweder mit unangreifbaren Elektroden, Pt und Ni, die in Ggw. des Depolarisators mit oder ohne Strom keine Ionen in die Lsg. senden, oder mit den angreifbaren Metallen Cu, Zn, Sn und Pb, welche mit oder ohne Strom Ionen entsenden. Die Anschauung von Loeb läßt sich darauf stützen, daß man denselben Effekt erzielt, ob man unangreifbare Elektroden nimmt und der Lsg. Metallsalz zusetzt, oder ob man dieses Metall als Kathode verwendet. Die Überspannung halten Vff. nicht für den Grund der Verschiedenheit der Reduktionswirkung. Sie teilen eine Anzahl von Reduktionsergebnissen mit, gewonnen an verschiedenen Metallen bei einem Kathodenpotential von 1,8 Volt gegenüber der Decinormalelektrode Hg/HgCl + $^1/_{10}$ KCl. Die Ausbeute an Azoxybenzol bewegte sich bei diesem Potential bei allen Metallen um 60 Proz. herum, die an Anilin zwischen 30 und 40 Proz. Die Ausbeute an diesen beiden Stoffen scheint also unabhängig vom Elektrodenmaterial, nur abhängig vom Kathodenpotential zu sein. *H. D.*

Elektrochemie. Elektrolyse.

A. Neuburger. Historische Notiz zur Wasserzersetzung [4]). — Gegenüber einer Bemerkung von Hoppe [5]) glaubt Neuburger, daß Simon an der richtigen Kenntnis der Zersetzungsprodd. des W. entschieden größere Verdienste habe als Ritter, welch letzterer überhaupt in seinen Veröffentlichungen Klarheit vermissen lasse. *H. D.*

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 414; vgl. die vorangehenden Referate. — [2]) Arch. ph. nat. 10, 117. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 418—444. — [4]) Physik. Zeitschr. 5, 124. — [5]) Daselbst 4, 865; JB. f. 1903, S. 10.

A. Ponsot. Über ein experimentelles Gesetz, betreffend den Transport gelöster Salze[1]. — Aus Versuchen von Chassy über den *elektrolytischen Transport gelöster Salze*[2] und aus eigenen mathematischen Berechnungen folgert Vf., daß bei der Elektrolyse einer Mischung zweier Salze derselben Säure, von denen nur das eine elektrolysiert wird, die Gesamtzahl der überführten Moll. nur von der Natur und Konz. des elektrolysierten Salzes abhängt, nicht dagegen von der Ggw. und Konz. nicht elektrolysierter Salze. Werden beide Salze elektrolysiert, so hängt die Gesamtzahl der überführten Moll. von der Natur der Salze und ihrer Konz. ab und von dem Äquivalentbruchteil, der von jedem der Salze elektrolysiert wird. Unabhängig ist dies von anderen nicht elektrolysierten Salzen und Säuren, die man etwa noch hinzufügt; Zahlen werden von dem Vf. nicht angegeben. Wenn Vf. mit dem Ausdruck „elektrolysierte Salze“ solche meint, die die Stromleitung besorgen, und gleichzeitig den Stromtransport in die Elektroden (d. h. abgeschieden werden), unter nicht elektrolysierten Salzen dagegen solche versteht, die sich weder am Stromtransport noch an der Entladung beteiligen, so sind diese Sätze richtig; falsch dagegen, wenn er solche Salze meint, die die Entladung besorgen, aber nicht den Stromtransport. Im letzteren Falle wäre es nicht zu verstehen, was für Säuren Vf. im Auge hat; diese müßten vollkommen undissoziiert sein, wenn sie vom Stromtransport ausgeschlossen bleiben sollen. Es ist deshalb auch nicht zu prüfen, wie Vf. zu seiner Meinung, daß die Versuche von Chassy der Dissoziationstheorie entgegenstehen, gelangt ist. *H. D.*

P. Ferchland. Einseitige Ionenwanderung und nicht parallele Wanderung von Anionen und Kationen[3]. — Wenn eine elektrolysierte Fl. sich parallel zur Richtung des Stromes bewegt, wie z. B. bei den Patenten Nr. 70727 und 73651 der Höchster Farbwerke und beim Glockenverfahren für Alkalichloridelektrolyse, so muß man bei der Berechnung der Ionenbeweglichkeit natürlich nicht die Bewegung der Ionen gegen die Elektroden, sondern diejenige gegen die Fl. berücksichtigen. Wenn die Fl. quer durch die Zelle strömt, so gelangt keins der Anionen oder Kationen zu ihren Elektroden, aber die scheinbare Stärke und Richtung des elektrischen Stromes ist dieselbe wie bei ruhender Lsg. *H. D.*

Henry Sand. Zur Elektrolyse mit stark bewegten Elektroden[4]. — Gegenüber einer Bemerkung von Amberg, daß die Ursache des günstigen Einflusses der Elektrolytbewegung auf die Metallabscheidung nicht vollständig bekannt sei, betont Vf. das Gegenteil. Die von Danneel[5] aufgezählten Gründe ergänzt Vf. dahin, daß die Diffusion nicht nur der Konzentrationsänderung entgegenwirkt, sondern die Elektrolyse überhaupt erst ermöglicht, indem ohne dieselbe die Konz. von Metallsalz an der Kathode momentan auf Null sinken würde (Danneel hat dies als selbstverständlich vorausgesetzt). Vf. gibt eine Formel für die Zeit, welche verfließt, bis die Konz. an der Elektrode ohne Konvexion oder künstliche Flüssigkeitsbewegung um einen bestimmten Betrag ab-

[1]) Compt. rend. **138**, 192—194. — [2]) Dissertation 1890. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 864—865. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 452—454. — [5]) Daselbst **9**, 763.

nimmt. Aus der Formel ist zu schließen, daß ceteris paribus bei hohen Konzz., wie sie in der Schnellgalvanoplastik üblich sind, eine verhältnismäßig höhere Stromdichte zulässig ist. Für die Schnellanalyse ist möglichst kleines Vol. ratsam, sowie Sinkenlassen der Stromstärke bei abnehmender Konz.; letzteres kann auch durch Zunahme der Flüssigkeitsbewegung ersetzt werden. Vf. bespricht die Auffassung von Pfannhauser[1]) über die Stromlinienstreuung. *H. D.*

Société anonyme l'oxhydrique Brüssel. Elektrolytischer Apparat mit getrennten, aus zweimal rechtwinklig umgebogenen Blechen gebildeten Anoden- und Kathodenzellen. [D. R.-P. Nr. 153036][2]). — Der obere wagerechte, schmale Teil jedes umgebogenen Bleches ist in der Mitte quer gespalten und von diesem Querspalt an bis zu dem Ende längs gespalten. Die beiden so entstandenen länglichen Lappen werden nach entgegengesetzten Seiten auseinandergeschlagen und mit den entsprechenden Lappen der anstoßenden Bleche in der Längsrichtung verschweißt oder verlötet. Über der Gesamtheit der Zellen befinden sich 2 Gassammelkammern. Die Zellen des einen Elektrodenpoles sind infolge dieser Herstellungsweise von der gegenpoligen Gaskammer durch nahtlose, die Zellen des anderen Poles von der ihnen gegenpoligen Gaskammer durch zusammengelötete Decken getrennt. Die Seitenwände der Zellen bestehen aus nahtlosen Blechteilen. *Bsch.*

G. Langbein u. Co., Leipzig. Voltametrische Vorrichtung zur Bestimmung des Niederschlagsgewichtes in elektrolytischen Bädern. [D. R.-P. Nr. 147937][3]). — Die Vergleichsvorrichtung besteht aus einem Vergleichsbade in Verb. mit einer gewöhnlichen Wage, deren Balken an der Stromleitung nicht teilnimmt. In dem Vergleichsbade befinden sich zwischen mehreren Reihen stärkerer Anoden, welche mit einem Anodenrahmen verbunden sind, die an dem Kathodenrahmen an Drähten aufgehängten Kathoden. Der Anodenrahmen ist mit dem +-Pol der Stromquelle verbunden, die Kathoden mit dem —-Pol. An 2 gegenüberliegenden Stellen des das Vergleichsbad enthaltenden Behälters sind je zwei metallische Winkel befestigt, die voneinander isoliert sind, und von denen der obere mit dem Betriebsbade in leitender Verb. steht, während der untere Winkel an ein elektrisches Läutewerk angeschlossen ist. Auf die Gewichtsschale der Wage legt man das Taragew. der ausbalancierten Kathoden und fügt das Gew. des gewünschten Niederschlages gegebenenfalls unter Umrechnung nach den chemischen Äquivalenten hinzu; alsdann schlagen die Kontaktstifte des Kathodenrahmens an die oberen Winkel, und es fließt Strom in das Betriebsbad. Erreicht der Niederschlag im Vergleichsbade das gewünschte Gew., so senkt sich der Kontakt auf die unteren Winkel, wodurch der Strom im Betriebsbade unterbrochen wird, andererseits aber auch das Läutewerk ertönt, um anzuzeigen, daß die Waren im Betriebsbade den gewollten Niederschlag (Überzug) erhalten haben und entfernt werden müssen. Zeichnung erläutert die Einzelheiten. *Bsch.*

A. Wright, Brighton, England. Gitter für Quecksilberanoden elektrolytischer Apparate. [D. R.-P. Nr. 146215][4]). — Dieses Gitter

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 7, 895. — [2]) Patentbl. 25, 1358. — [3]) Daselbst, S. 339; vgl. JB. f. 1903, S. 195. — [4]) Patentbl. 25, 111.

dient als Träger oder Haltevorrichtung für das Hg bei elektrolytischen App. mit Hg-Anode und verhindert den Durchtritt des Hg infolge der Oberflächenspannung, gestattet jedoch den Zutritt des Elektrolyten. Es besteht aus einem Material, welches von dem Hg nicht benetzt wird, und wird mit längs oder radial gerichteten, auch konzentrischen oder spiraligen Furchen versehen, deren höhere Teile nach dem Einfüllen des Hg über dieses hervorragen. Das Gitter kann so angeordnet werden, daß es das Hg bei Erschütterungen in seinem besonderen Träger zurückhält. *Bsch.*

Konsortium für elektrochemische Industrie G. m. b. H. in Nürnberg. Verfahren zur Darstellung von Persulfaten durch Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 155805][1]. — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zu den zu elektrolysierenden Lsgg. der Sulfate Verbb. des F gesetzt werden. *Bsch.*

Wilhelm Traube und Arthur Biltz. Die Gewinnung von Nitriten und Nitraten durch elektrolytische Oxydation des Ammoniaks bei Gegenwart von Kupferhydroxyd[2]. — Ein Gemisch von metallischem Cu und NH_3-Lsg. absorbiert sehr schnell O_2 unter Oxydation des NH_3 zu Nitrit. Vff. versuchten, ob die Ggw. von $Cu(OH)_2$ bei der elektrolytischen Oxydation von NH_3 von Einfluß ist. Anodenfl. war eine Lsg. von 20 Proz. NaOH, 10 Proz. NH_3 und 0,9 Proz. $Cu(OH)_2$, Kathodenfl. eine 20%ige Alkalilauge, Elektroden Fe oder Pt. Die Nitritbildung vollzog sich in der ersten Zeit bis zu 6 Std. mit 90 Proz. Stromausbeute, dann aber verschwand das Nitrit wieder, da es zu Nitrat weiter oxydiert wurde. Eine mehr als 7%ige $NaNO_2$-Lsg. entsteht meist nicht, auch zeigte sich, daß das in der ersten Zeit der Elektrolyse entstehende Nitrit nach weiterer längerer Elektrolyse vollkommen zu Nitrat umgewandelt wird, so daß schließlich die Lsg. kein Nitrit mehr enthält. KNO_2 entsteht in geringerer Ausbeute als $NaNO_2$; auch $Ba(NO_2)_2$ und $Be(NO)_2$ ließen sich elektrolytisch gewinnen. *H. D.*

K. Elbs und H. Thümmel. Anodisches Verhalten von Zinn, Antimon und Wismut[3]. — Die Versuche wurden bei allen 3 Metallen mit NaCl-, Na_2SO_4-, HCl- und H_2SO_4-Lsgg. als Elektrolyten ausgeführt. *Zinn* geht unter den verschiedensten Versuchsbedingungen (Temperatur 18 bis 100°, Stromdichte 1 bis 100 Amp./qcm) in den 4 Lsgg. wesentlich (über 90 Proz.) zweiwertig anodisch in Lsg. *Antimon* und *Wismut* werden in HCl- und NaCl-Lsgg. als dreiwertige Elemente gelöst. Als Anoden in SO_4''-Ionenlsgg. überziehen sich beide Metalle mit Sulfatschichten, die sofort jeden weiteren Stromdurchgang verhindern. Diese Stromventilwirkung der beiden Metalle wurde bis zu einer Spannung von 18 Volt erprobt. *Fu.*

F. Haber und St. Tołłoczko. Über die Reduktion der gebundenen, festen Kohlensäure zu Kohlenstoff und über elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen[4]. — Die Arbeit enthält den Nachweis, daß in festen Elektrolyten das Faradaysche Gesetz gilt, und daß die aus festen Elektrolyten zusammengesetzten galvanischen Elemente den thermodynamischen Gesetzen folgen. Die Elektrolyse einer Mischung

---

[1]) Patentbl. 25, 1782. — [2]) Ber. 37, 3130—3138. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 364—367. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 407—441.

von $BaCl_2 + BaCO_3$ gab an der Kathode eine dendritenförmige Abscheidung von *Kohlenstoff* (nicht Graphit) in einer dem Faradayschen Gesetz entsprechenden Ausbeute. Auch reines $BaCl_2$, welches an der Luft geschmolzen war, gab C; das liegt daran, daß während des Schmelzens die Rk. $BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2 - 11850$ cal. eintritt. Eine analoge Rk., $CaCl_2 + CO_2 + O = CaCO_3 + Cl_2 + 1550$ cal., geht noch leichter vor sich, und auch die Rk. $2NaCl + O + CO_2 = Na_2CO_3 + Cl_2 - 22650$ cal. ist erreichbar. Diese *Sodadarst.* aus Heizgasen und Kochsalz ist von Interesse. Bei der Elektrolyse von reinem, unter N_2 geschmolzenem $BaCl_2$ fand sich kein C, aber ein graues Reduktionsprod. in quantitativer Stromausbeute, was durch Auflösung in W. und Titrierung bewiesen wurde. Da die benutzte Ni-Anode unter Bildung von $NiCl_2$ angegriffen wird, so müßte man, falls Ba kathodisch entsteht, nach der Formel $Ba + NiCl_2 = BaCl_2 + Ni + 122400$ cal. eine Polarisations-EMK von 2,65 Volt erwarten; denn bei diesen festen Stoffen ist die Thomsonsche Regel (Wärmetönung = EMK) anwendbar. Die Gegenkraft betrug aber über 2,86 Volt, und nichts wies auf ein Hervortreten des Punktes 2,65 Volt hin. Die Polarisation sinkt schnell nach Stromunterbrechung, und das Absinken verzögert sich erst von 1,9 Volt ab. Dieser Wert kann nicht der Rk. $Ba + NiCl_2$ zugehören, sondern wird vielmehr der Rk. $2BaCl + NiCl_2 = 2BaCl_2 + Ni$ entsprechen. Vff. berechnen folgende Potentialwerte für die einzelnen Elektrodenvorgänge: $Ba \longrightarrow BaCl = 3{,}4$, $Ba \longrightarrow BaCl_2 = 2{,}65$, $BaCl \longrightarrow BaCl_2 = 1{,}9$, $BaO + C \longrightarrow BaCO_3 = 1{,}6$. Diese Werte gelten, wenn man für $Ni \longrightarrow NiCl_2$ den Wert 0,0 ansetzt. Es ist daraus zu schließen, daß die Gegenkraft der Polarisation 3,4 Volt beträgt, und daß kein Ba, sondern BaCl kathodisch entsteht. Im übrigen sind diese Potentialzahlen aus chemischen Gründen sehr wahrscheinlich, wie Vff. eingehend erörtern. — Nun wurden feste Daniell-Ketten $Pb/PbCl_2—AgCl/Ag$ und $Cu/CuCl—AgCl/Ag$ gemessen. Es ergab sich vollkommene Übereinstimmung zwischen der EMK der letzteren mit der Wärmetönung (3500 = 0,149 bzw. 0,151 Volt). Die erste Kette gehorchte der Helmholtzschen Gleichung. Vff. erörtern die theoretische Bedeutung solcher festen Daniell-Ketten, weil an ihnen die Beziehung der spez. Wärme zu der freien Energie am leichtesten zu messen ist. Sie geben die Gleichung der Reaktionsisochore $A = KT + Q_0 - \sigma' . T . ln T - \sigma'' T^2 - \cdots$ Die Gleichung entsteht, wenn man Q als Funktion von T (Temperatur) ausdrückt, nämlich $Q_T = Q_0 + \sigma' T + \sigma'' T^2 \ldots$ K ist eine Konstante. *H. D.*

André Brochet und Joseph Petit. Über die Elektrolyse von Cyaniden[1]. — Die in der Literatur verbreitete Behauptung, daß Eisen sich in KCN auflöst, ist unrichtig, die Rk. ist vielmehr unmerkbar schwach, bei Ggw. von Pt etwas deutlicher. — Die Angabe von Kolbe, daß HCN anodisch in Cyanat umgewandelt wird, ist unrichtig, auch wenig wahrscheinlich, weil letzteres in W. unbeständig ist. Vff. konstatieren, daß auch, wenn das Fe als Anode in KCN-Lsg. benutzt wird, der Angriff fast unmerkbar ist. — Elektrolyse von $K_4Fe(CN)_6$ gibt anodisch $K_3Fe(CN)_6$. An der Kathode ist der Vorgang umgekehrt, wobei sich

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 742—744.

Berliner Blau abscheidet, jedoch nur, wenn man ein Diaphragma benutzt; anderenfalls wird es durch das entstehende NaOH zers. *H. D.*

André Brochet und Joseph Petit. Einfluß der Natur der Anode auf die elektrolytische Oxydation von Kaliumferrocyanid [1]). — Bei der Elektrolyse von K_4FeCy_6 werden *Ferricyanid* und *Ferrocyanwasserstoff* gebildet, und zwar durch Einw. von $FeCy_6''''$ auf das *Ferrocyanid* bzw. auf W. Bei der zweiten Rk. wird O entwickelt, welcher also verloren geht. Wenn das Metall der Anode durch $FeCy_6''''$ angreifbar ist, bildet sich das entsprechende Ferrocyanid, und diese Bildung beeinflußt die Rk. in verschiedenem Maße je nach der Natur des Metalles. Vff. untersuchen den Einfluß der Anode auf die Ausbeute. Es ergibt sich, daß die 24 untersuchten Anoden in sehr verschiedener Weise wirken. Sie werden nach ihrer Angreifbarkeit und nach ihrer Beeinflussung der Ausbeute in 5 Gruppen eingeteilt. *Ba.*

André Brochet und Joseph Petit. Darstellung von Baryumplatincyanür [2]). — Vff. elektrolysierten eine Lsg. von $Ba(CN)_2$, deren Herstellung sie genau beschreiben, bei 50° mit Pt-Elektroden und 20 Amp. Stromdichte. Dabei bildet sich ein Niederschlag von $BaCO_3$. Nach der Elektrolyse wird CO_2 hindurchgeleitet, daß der Rest von $Ba(CN)_2$ zerstört wird, wobei sich fast das ganze gebildete *Baryumplatincyanür* abscheidet; die Mutterlauge, zur Trockne verdampft, wird mit Methylalkohol ausgezogen, der nur das Baryumplatincyanür auflöst. Man erhält so aus 34 bis 40 g Pt 100 g des Salzes. Das Prod. ist gelb und fluoresciert nur schwach. Kristallisiert man in einer Cyanidlsg. um, so erhält man kleine grüne Kristalle mit starker Fluorescenz. Die Zus. der verschiedenen Salze, sowohl dieses, wie des käuflichen, ist nicht, wie Dammer angibt, $Pt_5(CN)_{22}Ba_6\,22H_2O$, sondern $BaPt(CN)_4$. Mit 8 Kilowatt-Std. pro kg des Salzes kommt man aus. *H. D.*

A. Siemens. Elektrolytische Abscheidung wasserzersetzender Metalle aus ihren Salzlösungen [3]). — Unedle Metalle lassen sich bekanntlich aus wäss. Lsgg. nur ausfällen, wenn die Überspannung des H an ihnen sehr groß ist, oder aber, wenn ihre Abscheidungsspannung infolge von Legierungsbildung verkleinert wird. Ist letzteres der Fall, so muß es möglich sein, die unedlen Metalle gleichzeitig mit edleren auszufällen. Vf. versuchte, ob die Metalle Mg, Al, Li, Na, K und NH_4 gleichzeitig mit Ni, Co, Fe, Zn, Cd, Sn, Cu oder Ag ausgeschieden werden, und erhielt z. B. eine Mg-Ni-Legierung aus den gemischten Sulfaten. Die Legierungen lassen sich elektroanalytisch bestimmen, da bei kleinen Mg''-Konzz. dieses nicht mit dem Ni ausfällt. Bei 90° erhielt Vf. mit konstanter Mg-Konz. und abnehmender Ni-Konz. zunehmende Mengen an Mg, z. B. bei einer Mischung von 8 n-$MgSO_4$ und 2 n-$NiSO_4$; bei 10 Amp. 1,3 Mg im Ni. Niedrige Stromdichte erhöht den Mg-Gehalt. Bei 18° und 10 Amp. wurde kein Mg mit ausgeschieden, wohl aber bei 3 Amp./qcm. Die Legierung haftet an der Kathode sehr gut und rollt sich nicht auf, selbst wenn sie auf Fe abgeschieden ist. Co verhält sich ähnlich; Fe nimmt nicht über 0,3 Proz. Mg auf, Zn, Cd

---

[1]) Compt. rend. **139**, 855—857. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 922—924; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1265—1269. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 249—275.

und Cu gar nicht. — Al ließ sich mit keinem der obigen Metalle abscheiden. Li scheidet sich mit Ni spurenweise zusammen ab und verbessert den Ni-Niederschlag. Aus der Zersetzungskurve ist zu schließen, daß Mg und Ni keine bestimmte Verb. bilden, sondern in allen Verhältnissen mischbar sind. Gefrierpunkts- und Überführungsmessungen zeigten, daß in den Ni-Mg-Salzmischungen im Gegensatz zu den Ni-NH_4-Salzmischungen kein Komplexsalz vorhanden ist, auch die Kristallisation der Salze weist darauf hin. Nach viel Mühe gelang es, für Potentialmessungen Ni-Elektroden herzustellen, die ein reproduzierbares Potential gaben. Vf. fand 0,221, für $H_2 \longrightarrow H^{\cdot} = 0$. Die Mg-Ni-Legierungen zeigten 0,282 Volt. Dieses höhere Potential kann als Reagens dafür benutzt werden, ob sich das unedlere Metall mit ausgeschieden hat. Vf. fand folgendes: Das aus Al- und NH_4-haltigen Lsgg. abgeschiedene Ni gibt ein kleineres Potential als 0,221. Al und NH_4 werden also nicht mit abgeschieden. Für das kleinere Potential ist Oxydation als Ursache anzunehmen. Aus K- oder Na-haltigen Lsgg. fällt Ni von höherem Potential aus, das aber unbeständig ist. Das aus einer Na-haltigen Lsg. ausgeschiedene Sn hat das Potential 0,245, während das des reinen Sn 0,236 ist. Sack hat durch Zusammenschmelzen eine Sn-Na-Legierung von 5,6 Proz. Na erhalten, welche das Potential 0,25 hatte; wahrscheinlich ist die elektrolytisch erhaltene Legierung von ähnlicher Zus. Das Zn-Potential, 0,761, erhält durch Zusatz anderer Stoffe keine merkbare Erhöhung. Ag nimmt die Alkalien nicht auf. — Vf. schließt Versuche über die Abscheidung der unedlen Metalle aus Acetonlsgg. an. Li läßt sich aus einer Lsg. von LiCl in Aceton mit über 8 Volt abscheiden; anodisch wird die Lsg. zu einer öligen Fl. von Camphergeruch chloriert, welche sich auf der Anode absetzt und die Stromstärke erniedrigt. Auch K und Na ließen sich mit 72 Volt und 0,5 Amp./qcm aus den Nitraten metallisch abscheiden. Ebenso gelang die Abscheidung von Ca, Ba und Sn, aber nicht von Mg, Al und Be. Aus gemischten Acetonlsgg. ließen sich die Alkalimetalle zusammen mit Ag abscheiden, aber nicht die Erdalkalimetalle. *H. D.*

Albert Neuburger. Die Fortschritte der elektrolytischen Darstellung von Chlor und Alkalien während der letzten beiden Jahre [1]. — Vf. gibt eine Übersicht über die neueren Methoden der Gewinnung von Chlor und Alkali nach den Diaphragmen-, Hg-, Glockenverfahren, durch Elektrolyse geschmolzener Alkalisalze, nach dem Vakuumverfahren und dem Kälteverfahren. Ferner über Gewinnung von Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat und schließlich über die wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete. *H. D.*

Otto Steiner. Studien über das sogenannte Glockenverfahren zur Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride [2]. — Bei dem Glockenverfahren befindet sich oberhalb der am Boden der Zelle liegenden Kathode eine Glocke aus nicht leitendem Material, in deren oberem Teile die Anode ist. Infolge des verschiedenen spez. Gew. bleibt die entstehende Kathodenlauge ($NaOH$-Lsg.) unten, die Cl_2-haltige Anodenlauge oben unter der Glocke; zwischen beiden befindet sich eine neutrale

[1] Zeitschr. angew. Chem. 17, 1437—1447 u. 1473—1482. — [2] Zeitschr. Elektrochem. 10, 317—331.

Schicht, die nicht gestört werden darf. Die Kathodenlauge fließt durch ein Überlaufrohr fortwährend ab und dafür fließt oberhalb der Anode in die Glocke frische NaCl-Lsg. zu. Vf. erörtert die Gründe, weshalb die neutrale Schicht durch die wandernden Ionen nicht gestört wird. Trotz der größeren Wanderungsgeschwindigkeit der OH-Ionen überlassen sie, je höher man in den Elektrolysierraum kommt, den Cl-Ionen mehr und mehr die Stromleitung, weil letztere mehr und mehr die Überzahl gewinnen. Dies wird unterstützt durch das Abwärtsbewegen der ganzen Lsg. und schließlich dadurch, daß dem OH-Ion von der Anode her $H^{\cdot}$-Ionen entgegenwandern, die durch HCl-Bildung an der Anode und durch Hydrolyse des gelösten Cl_2 entstehen. So stellt sich, je nach den Bedingungen (Konz. der End- und der Anfangslauge. Stromstärke, Stellung der Anode im Glockenraume usw.), die neutrale Schicht an irgend einer Stelle fest ein. Vf. verfolgt die Abhängigkeit des Vorganges von genannten Bedingungen genauer. Das Glockenverfahren gibt im kontinuierlichen Betriebe eine Stromausbeute von 85 bis 94 Proz., eine Alkalilauge mit 120 bis 130 g KOH im Liter und ein Chlorgas von 97 bis 100 Proz. (Stromdichte = 2 bis 4 Amp./qdcm Glockenquerschnitt und etwa 4 Volt). Bis zu einem Maximum von 130 g KOH ist die Stromausbeute unabhängig von dem Alkaligehalt der Endlauge. Der Zufluß frischer Lsg. muß gleichmäßig auf den ganzen Glockenquerschnitt verteilt sein, und es dürfen sich keine Schlieren bilden. Die Entfernung der neutralen Trennungszone vom Niveau des unteren Glockenrandes wird um so größer, je geringer einerseits der Alkalichloridgehalt der zufließenden Lsg. und die Stromdichte im Glockenquerschnitt ist und je höher andererseits der Alkaligehalt der Kathodenfl. ist. Dieser Abstand ist für die praktische Durchführung wesentlich. Vf. bespricht die Angreifbarkeit des Achesongraphits als Anode, die sich durch Einhalten gewisser Bedingungen verringern läßt. *H. D.*

A. Tardy und P. A. Guye. Physikalisch-chemische Studien über die Elektrolyse der Alkalichloride [1]). — Diese Fortsetzung der früheren Arbeit [2]) behandelt die Wirkungsweise von Diaphragmen. Hier kommt in Betracht: 1. die physikalische Diffusion des Alkalis in den Anodenraum; 2. die Wanderung von OH'-Ionen in den Anodenraum; 3. Niveausenkung der Anodenfl. infolge der Elektrosmose; 4. durch die Osmose veranlaßte Rückdiffusion. 3 und 4 heben sich nach einiger Zeit auf, und die dann herrschende Niveaudifferenz ist proportional der Stromstärke, der Diaphragmendicke und umgekehrt proportional der Diaphragmenoberfläche. Der früher abgeleiteten Formel von dem Nutzeffekt $r = f(c)$ sind 2 Glieder zuzufügen, so daß man erhält: $r = f(c) - k_1 c - k_2 c$. k_1 hängt von der Diffusion und der Elektrosmose, k_2 von der Permeabilität des Diaphragmas bei verschiedener Temperatur für W. und für Lsgg. ab. Auf ihren Resultaten fußend geben die Vff. einige charakteristische Konstanten an, deren Werte für die Beurteilung der verschiedenen Diaphragmen zugrunde gelegt werden. Hierzu gehört das Verhältnis des Vol. der Hohlräume zum Vol. des ganzen Diaphragmas,

[1]) J. chim. phys. (Guye) 2, 79—123. — [2]) Daselbst 1, 121; JB. f. 1903, S. 195.

dann der Permeabilitätskoëffizient (d. h. die Menge Fl. von der Viskosität 1, die in einer bestimmten Zeit hindurchgeht), der spez. Widerstand usw. Die tatsächliche Diffusion ist stets kleiner als die berechnete, weil die Kanäle im Diaphragma nicht regelmäßig verlaufen. Eine große Reihe von Messungen bei der KCl- und $NaCl$-Elektrolyse ergibt, daß in bezug auf den elektrischen Widerstand des Diaphragmas die Elektrolyse des KCl etwas vorteilhafter ist. Das KOH diffundiert etwas schneller, aber der Verlust durch Wanderung der OH'-Ionen ist bei ihm etwas kleiner als beim $NaOH$. Im allgemeinen aber gleichen sich die Unterschiede gegenseitig aus, so daß die Elektrolyse des einen nicht viel Vorteile vor der des anderen hat. — Es ist gut, die Anodenfl. immer in gleicher Höhe mit der Kathodenfl. zu halten und mit ziemlich hoher Stromdichte zu arbeiten. Man erhält dadurch eine erhöhte elektrosmotische Wanderung zur Kathode, die die Diffusion der Lauge zur Anode verhindert. *H. D.*

Wilhelm Kettembeil und C. F. Carrier. Über die Alkalichloridelektrolyse unter Benutzung von Eisenblechen, die mit Quecksilber berieselt werden [1]). — Nach einem Patente von Gurwitsch [2]) wird eine geneigte und geriefte Fe-Platte, die mit Hg berieselt wird, und auf der sich das Hg infolge der Adhäsion gleichmäßig ausbreiten soll, zur Kathode gemacht. Das abfließende Amalgam wird unter Chlf. gesammelt. Vff. unternahmen die Klärung einiger zweifelhafter Angaben dieses Patentes. Fe läßt sich schwer vollständig amalgamieren und rostet sehr leicht in Ggw. von Hg. Auch ist bekannt, daß Ggw. von metallischem Fe die Ausbeute an Amalgam herabdrückt, weil das Fe die Wasserstoffentw. begünstigt. Vff. fanden, daß die vollständige Veramalgamierung schwer ist und die Elektrode deshalb (um Rosten zu verhindern) stets unter Strom gehalten werden muß. Durch das herabrieselnde Hg wird der Elektrolyt in wirbelnde Bewegung versetzt, und es kommen immer neue Schichten desselben mit dem Amalgam in Berührung, welches sich infolge der Anwesenheit freien Cl_2 verhältnismäßig schnell zers. Die Ausbeute läßt sich selbst unter Anwendung eines Tondiaphragmas nicht über 85 Proz. bringen, ohne ein solches nur bis 50 Proz. Ni gibt keine besseren Resultate. Allgemein läßt sich sagen, daß das Verfahren nur dann eine gute Ausbeute ohne Diaphragma geben kann, wenn die Hg-Oberfläche im Zustande der Ruhe oder langsamer, gleichmäßiger Bewegung ist. Danach sind das Patent von Gurwitsch, sowie andere, in denen das Hg in lebhafter Bewegung ist, wenig aussichtsvoll. Ohne Diaphragma ist die Ausbeute zu klein, mit Diaphragma die Spannung zu groß. *H. D.*

W. Kettembeil. Beiträge zur Kenntnis der Amalgame [3]). — Die Metalle bilden in bezug auf Amalgambildung 3 Klassen: 1. Leicht Amalgam bildende Alkali- und Erdalkalimetalle; 2. die überhaupt kein Amalgam gebenden Metalle der 3. und 4. Gruppe des periodischen Systems (den Übergang von 1 zu 2 bilden Be und Mg, welche unbeständige Amalgame geben); 3. die übrigen Metalle, welche elektrolytisch oberflächlich Amalgame bilden, dann aber als Metall auf dem Hg ab-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 561—568. — [2]) D. R.-P. Nr. 145 749. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 213—231.

geschieden werden. Die seltenen Erden gehören zur zweiten Gruppe. — Zersetzungsspannungsmessungen von KOH-Lsgg. mit Hg- und Pt-Kathoden ergaben einen Knickpunkt bei 1,34 Volt gegenüber der O_2-Elektrode und beim Hg einen zweiten Knick bei 1,98 Volt, bei welch letzterem Amalgambildung eintritt. Ein bei 1,256 Volt in n-$BaCl_2$-Lsg. gefundener Knick entspricht nicht der Amalgambildung. Beim NaOH tritt am Hg bei 0,5 Volt über dem Wasserstoffpunkt ein Knickpunkt auf. — Nach Berthelot bildet sich aus Na-Amalgam und einer KOH-Lsg. ein K-Amalgam, umgekehrt aber scheidet das K-Amalgam aus NaOH-Lsgg. Na ab; unter Berücksichtigung der Amalgamierungspotentiale, die von Haber und seinen Schülern gemessen sind, und der Konz. der betreffenden Alkali-Ionen läßt sich dieser Befund auf Grund der Nernstschen Formel vorhersehen. *H. D.*

Le Blanc und C. F. Carrier. Die Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse einer geschmolzenen Mischung von Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat[1]). — Becker beschreibt ein ihm patentiertes Verfahren zur Darst. von *Alkalimetall*[2]), in dem eine geschmolzene Mischung von NaOH und Na_2CO_3 benutzt wird. Die Ausbeute läßt sich aus den Angaben Beckers auf 40 Proz. berechnen. Ein Vorteil gegenüber dem Verfahren von Castner, der nur NaOH nimmt, wäre dann vorhanden, wenn anodisch CO_2 entstünde, wie aus den Angaben von Becker zu schließen ist. Vff. gelang es nicht, durch Elektrolyse eines Gemisches von NaOH und Na_2CO_3 (letzteres bis zu 60 Proz.) zwischen 260 und 630° bei Stromdichten bis zu 2,5 Amp./qcm CO_2 zu erhalten. Danach wäre das Verfahren von Becker in der vom Autor angegebenen Weise nicht durchführbar, so daß es nur ein verschlechtertes Castner-Verfahren ist. Auch aus wäss. NaOH-haltiger Carbonatlsg. ergibt die Elektrolyse bei 90° und 0,6 Amp./qdcm kein CO_2, bevor nicht das gesamte NaOH neutralisiert ist. *H. D.*

Harrison Eastman Patten und William Roy Mott. Zersetzungskurven von Lithiumchlorid in Alkoholen und die elektrolytische Abscheidung von Lithium[3]). — Vff. bestimmten die Abscheidungsspannung von Li aus Lsgg. von LiCl in verschiedenen Gliedern der Carbinolreihe, W. als erstes Glied genommen. Das Metall ließ sich aus Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylalkohol abscheiden. Die an Einzelmessungen sehr reiche Arbeit gab das Resultat, daß der Kathodenvorgang bei allen Lösungsmitteln derselbe ist. Zuerst tritt ein Reststrom auf durch Depolarisation mittels des gelösten O_2, darauf entsteht H_2 unter Bildung von Lithiumalkoholat, das sich oft auf der Kathode absetzt und einen starken Übergangswiderstand hervorruft, und bei hohen Spannungen entsteht schließlich Li, und zwar nur dann, wenn die Auflösungsgeschwindigkeit des Metalles durch das Lösungsmittel kleiner ist als die Abscheidungsgeschwindigkeit; das ist um so mehr der Fall, je höher das Lösungsmittel in der Alkoholreihe steht. Aus verschiedenen ihrer Messungen, besonders aus der Messung der Elektrodenpotentiale bei der Elektrolyse, finden Vff. das Einzelpotential des Li-Metalles gegenüber allen Lösungsmitteln mit LiCl zu 2,41 Volt. Nur in einer gesättigten Lsg. des LiCl in Aceton erhielten

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 568—572. — [2]) D. R.-P. Nr. 104955; Vereinigte Staaten-Pat. Nr. 663719. — [3]) J. physic. Chemistry 8, 153—195.

sie 2,53 Volt. In Allylalkohol, Phenol und Glycerin gelang die Li-Abscheidung nicht. *H. D.*

F. Foerster und G. Coffetti. Zur Kenntnis der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen[1]. — Bei der *Elektrolyse der $CuSO_4$-Lsgg.* tritt bei 0,1 Volt unter dem Potential der Rk. $Cu^{\cdot\cdot} + 2 \ominus \rightarrow Cu$ eine andere ein, nämlich $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus \rightarrow Cu^{\cdot}$. Bei jeder Elektrolyse finden beide gleichzeitig in solchem Maße statt, daß stets das der Rk. $2 Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ entsprechende Gleichgewicht gewahrt bleibt. Da nun durch Hydrolyse des Cu_2SO_4 unter Abscheidung von festem Cu_2O, sowie auch durch Oxydation der $Cu^{\cdot}$-Ionen durch Luftsauerstoff das $Cu^{\cdot}$ immer wieder verschwindet, so kann der Stromanteil, der auf die zweite Rk. fällt, sehr merklich werden, und man erhält dadurch zu wenig Cu auf der Kathode. Beim Gleichgewicht sind die Potentiale der beiden Vorgänge gleich (— 0,316). Ist zu wenig $Cu^{\cdot}$ vorhanden, so tritt Gleichung $Cu^{\cdot\cdot} + \ominus = Cu^{\cdot}$ in den Vordergrund, ist zu viel $Cu^{\cdot}$ da, die Rk. $Cu^{\cdot} + \ominus = Cu$. Wenn während der Elektrolyse das Gleichgewicht von Bestand bleibt und die oben erwähnten störenden Rkk. verhindert werden, so finden alle 3 Rkk. gleichzeitig statt, und der Effekt ist derselbe, als wenn nur $Cu^{\cdot\cdot}$ zu Cu red. würde. Vff. zeigen, daß unter dem Cu-Potential, infolge der oben erwähnten Nebenrkk., Stromdurchgang stattfinden kann, und zwar besonders bei hoher Temperatur, wo das Gleichgewicht mehr auf Seite des $Cu^{\cdot}$ liegt, also viel $Cu^{\cdot}$ vorhanden ist, und wo sowohl die Hydrolyse stärker, wie auch die Oxydation durch Luft schneller ist als bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Strömen unterhalb des Cu-Potentials entsteht kathodisch Cu_2O. In saurer Lsg., besonders bei kleinen Stromdichten, entsteht letzteres nicht, sondern das $Cu^{\cdot}$ verschwindet schnell genug durch Oxydation. Aber auch oberhalb des Cu-Potentials sind diese Vorgänge möglich und werden prozentual um so erheblicher, je kleiner die Stromdichte ist; daher der günstige Einfluß hoher Stromdichte auf die Cu-Abscheidung. — Ähnlich liegen die Verhältnisse an der Anode. Dort finden die 3 Vorgänge $Cu + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot}$, $Cu + 2 \oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot} + \oplus \rightarrow Cu^{\cdot\cdot}$ statt. Auch hier wird der Vorgang sich so abspielen, daß immer Gleichgewicht herrscht. Durch die oben erwähnten Vorgänge (Hydrolyse und Oxydation durch Luft) ist auch hier die Anodenabnahme zu groß. Vff. erörtern von diesem Standpunkte aus die Vorgänge bei der Raffination und die Entstehung von Kupferpulver im Elektrolyten und zeigen, daß die Betrachtung des Gleichgewichtes $Cu + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2 Cu^{\cdot}$ und der daraus zu folgernden Potentialverhältnisse uns die Theorie des gesamten elektrochemischen Verhaltens der Cu-Sulfatlsgg. an der Kathode und der Cu-Anode in allen Einzelheiten gibt. *H. D.*

G. van Dijk und J. Kunst. Eine Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes des Silbers[2]. — Vff. beschreiben einen App. zur Bestimmung der horizontalen Intensität des Erdmagnetismus und berechnen aus der Intensität die Angaben zweier etwas verschiedener Tangentenbussolen. Mit den Angaben letzterer wird ein Silberniederschlag in einen einfachen *Silbervoltameter* verglichen. Der Mittelwert von 24 Bestimmungen ist 0,0111823 $\pm$ 0,0000004 g/Coulombs. Die

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 736—741. — [2]) Ann. Phys. [4] 14, 569—577.

Zahl ist auf $^1/_{1000}$ genau und ist in Übereinstimmung mit den früheren von Kohlrausch und Kahle veröffentlichten Messungen. *H. D.*

Harrison Eastman Patten. Eine analytische Studie über die Abscheidung von Aluminium aus Äthylbromidlösungen[1]). — Vf. bestätigt die Angaben von Plotnikow[2]) über die Leitfähigkeit von $AlBr_3$ in Äthylbromid und über die Abscheidung kristallinischen *Aluminiums* an der Kathode. Beim Schmelzen des $AlBr_3$ entstehen wohldefinierte Kristalle des hexagonalen Systems, und das Salz ist schwach gelblich. Al hat gegen die Lsg. von 40,95 Proz. $AlBr_3$ ein Einzelpotential von 1,1 Volt, Brom ein solches von — 1,2 Volt. Eine Stromdichte von 0,0023 Amp./qcm genügt, daß das Al schneller abgeschieden wird, als es von der Lsg. wieder gelöst wird. Eine verd. Lsg. von 4,4 Proz. gab auch bei hoher Stromdichte kein Al. Eine Al-Anode gab 2,235 Volt in einer $AlBr_3$-Lsg. gegen Pt-Kathode. Ähnlich gibt Mg 2,277 Volt, woraus für das wahrscheinliche Einzelpotential des Mg 1,08 Volt folgt. Das Äthylbromid hat eine D. C. von 8,9. — Die Al-Anode erhält einen Überzug, trotzdem die Lsg. frei von O ist. Vf. glaubt, daß sein Verfahren für eine technische Darst. des Al geeignet ist. *H. D.*

L. Über die elektrolytische Zerstörung der Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme[3]). — Da Schienen bei elektrischen Bahnen, die zur Rückleitung des Stromes dienen, nie vollkommen isoliert liegen, so entstehen abirrende, vagabundierende Ströme, die besonders metallischen Rohrleitungen sehr gefährlich werden, indem sie diese Leitungen durch Elektrolyse zerstören. Vf. erklärt den Begriff „Elektrolyse", bespricht die Stärke, Richtung, Spannung und Wirkung solcher Ströme und die Mittel, wie man eine solche Gefahr beseitigen kann. *Tr.*

F. Foerster und A. Piguet. Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats[4]). — Nach Kolbe[5]), Murray[6]) und Petersen[7]) ist die Ausbeute an Äthan bei der *Elektrolyse von Kaliumacetat* im günstigsten Falle 90 Proz. Erniedrigung der Acetatkonz. und Erhöhung der Temperatur vermindern die Ausbeute. Bei der Konz. 2 Proz. und 90° entsteht fast nur noch O_2. Alkalität ist schädlich für die Äthanbildung. Vff. bestätigen diese Tatsachen. Dann werden Versuche mit verschiedenen Elektrodenmaterialien gemacht, um den Einfluß der Überspannung während der Elektrolyse zu erforschen. 3 Vorgänge sind möglich: 1. O_2-Entw., 2. Oxydation des Essigsäurerestes zu CO_2 bzw. CO, 3. *Äthanbildung.* An Elektroden von Fe und Pd ist der erste Vorgang vorherrschend, denn am Fe tritt die O_2-Entw. bei sehr niedrigem Potential ein[8]). Höher ist das zur O_2-Entw. nötige Potential bei platiniertem Pt. Hier nimmt mit steigender Stromdichte die O_2-Entw. ab, und die Verbrennung nach dem Vorgang 2 steigt. Erhöht man künstlich durch Vorpolarisation das Potential der Elektrode, so beginnt die Äthanbildung früher. Die Äthanbildung erfordert also von den 3 Vorgängen das höchste Potential, und da ein solches am leichtesten mit

---

[1]) J. physic. Chemistry **8**, 548—565. — [2]) JB. f. 1903, S. 158. — [3]) J. f. Gasbel. **43**, 265—268, 285—288, 310—313. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 729—736. — [5]) Ann. Chem. **69**, 279; J. pr. Chem. **4**, 46. — [6]) Chem. Soc. J. **61**, 10; JB. f. 1892, S. 427. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **33**, 108 (1900). — [8]) Vgl. Foerster und Piguet, dieser JB., S. 242.

glatten Pt-Elektroden zu erreichen ist, weil an ihnen die O_2-Entw. sehr erschwert ist, so geben diese vorzugsweise Äthan. Ir verhält sich wie Pt. Die Möglichkeit der Äthanbildung beruht also ebenso wie die elektrolytische Reduzierbarkeit von Ketoverbb. usw. an Pb- oder Hg-Elektroden auf der Überspannung. Bei kleiner Konz. steigt infolge Mangels an Acetat das Potential, auch bei glattem Pt, und O_2-Entw. tritt ein. — Gleichzeitig finden sich aber beim Pt und Ir, vielleicht auch beim Fe, periodisch auftretende Übergangswiderstände, so daß bald Äthanbildung, bald O_2-Entw. und Oxydation eintreten. Die Schwankungen sind um so größer, je größer die Stromdichte ist, und sind durch Vorgänge in der Fl., nicht durch die Natur der Elektroden bedingt, wahrscheinlich durch Entstehen von viel freier Essigsäure oder durch Acetylsuperoxyd. Über den Mechanismus der Oxydation läßt sich noch nichts Sicheres sagen, wahrscheinlich aber beruht die Äthanbildung auf elektrolytischer Oxydation freier Essigsäure nach der Formel: $2\,CH_3COOH + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O$. Denkbar ist auch der Vorgang: $2\,C_2H_3O_2' + 2\,\oplus = C_2H_6 + 2\,CO_2$, oder aber intermediäre Bildung von Acetylsuperoxyd. *H. D.*

H. Hofer und M. Moest. Bemerkung zu der Arbeit von F. Foerster und A. Piguet: Zur Kenntnis der Elektrolyse des Kaliumacetats [1]). — Foerster und Piguet betrachten nach Kolbe als anodische Produkte der Elektrolyse von *Kaliumacetat* C_2H_6, CO_2, CO, H und O. Nach eingehenden Untersuchungen der Vff. bildet sich aber als wichtiges Prod. bei dieser Elektrolyse Methylalkohol, und zwar in einer Menge, welche dem scheinbar im Elektrolyten verschwundenen O entspricht. Vff. kommen zu der Anschauung, daß die Bildung der bekannten Elektrolysenprodd. des Kaliumacetats durch Rkk. der abgeschiedenen Anionen unter sich erfolgt, und daß je nach ihren Mengenverhältnissen und den Bedingungen der Stromdichte, Konz. und Temperatur folgende Vorgänge verlaufen: $2\,CH_3COO' + 2\oplus = C_2H_6 + 2\,CO_2$, $CH_3COO' + OH' + 2\oplus = CH_3OH + CO_2$, $2\,CH_3COO' + 2\oplus = CH_3COOCH_3 + CO_2$. *Ba.*

F. Foerster und A. Piguet. Die Elektrolyse des Kaliumacetats [2]). — Aus Anlaß einer Bemerkung von H. Hofer und M. Moest [3]) schließen sich Vff. im Gegensatz zu ihrer früheren Anschauung der Rk.-Formel von Hofer und Moest an: $CH_3CO_2' + OH' + 2\,\oplus \rightarrow CH_3OH + CO_2$ und $2\,CH_3CO_2' + 2\,\oplus \rightarrow C_2H_6 + 2\,CO_2$. Sie haben gefunden, daß das Potential der Oxydation ohne Äthanbildung, also unter Äthylalkoholbildung, das niedrigere ist. Im übrigen halten sie ihre Formulierung des Anodenvorganges aufrecht. Die einfachste Deutung für den anodischen Vorgang bei der Elektrolyse von Fettsäuren scheint ihnen die Annahme der anodischen Entladung ihrer Anionen zu sein. *H. D.*

Lachlan Gilchrist. Elektrolyse saurer Anilinlösungen [4]). — Der Versuch, Chloranilin durch Elektrolyse von Anilin in Salzsäure zu erhalten, mißlang. Es entstand stets *Anilinschwarz*. Ermittelung der Zersetzungsspannungen ergab, daß die Anilinschwarzbildung in salz-

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 833—834. — [2]) Daselbst, S. 924—925. — [3]) Daselbst, S. 833, vgl. das vorangehende Referat. — [4]) J. physic. Chemistry **8**, 539—548.

saurer Lsg. bei 0,95 Volt gegenüber der H-Elektrode eintritt, während die Cl_2-Entw. 1,3 Volt bedarf. Da Br_2 aus HBr-Lsgg. schon bei 0,75 Volt entwickelt wird, war die Bildung von *Bromanilin* aussichtsvoller und gelang (25 g KBr, 12,5 ccm reine H_2SO_4, 0,9 g Anilin, mit W. verd. bis 65 ccm; die Lsg. vom gefällten K_2SO_4 abgehebert und mit 0,25 Amp. mit Pt-Elektroden elektrolysiert; Größe der Anode 2×5, der Kathode 2×1 cm). Anilinschwarz entsteht nicht, sondern weiße Kristalle mit dem Smp. 116°. *Tribromanilin* schmilzt bei 118°. Das Oxydationspotential des m-Nitranilins liegt bei 1,43 Volt. *H. D.*

Chas. R. Darling. Dünnfilmelektrolyse, ein Vorschlag zur Anwendung für Druckerei [1]). — Wenn der Elektrolyt eine dünne Schicht bildet, sind die Vorgänge oft ganz anders als bei der gewöhnlichen Elektrolyse. Auf der Anode (Kohle- oder Metallplatte) liegen einige Schichten feuchten Fließpapiers, darauf der „Elektrolytfilm", darauf die Kathode (Bild oder Münze). Spannung 6 bis 200 Volt. Um ein gutes Abbild der Münze zu erhalten, darf die Stromstärke ein gewisses Maß nicht überschreiten. $AgNO_3$ gibt ein deutliches schwarzes Bild, aber das Papier wird mit der Zeit dunkel. Bilder aus $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ blassen mit der Zeit ab, ebenfalls merkwürdigerweise Pb, Bi und Hg. Mangansalze gaben die besten beständigen Bilder. Tränkt man den Film (Asbest oder schwedisches Filterpapier) mit einer Lsg. von einem „Nicht-Salz" (?), exponiert den Strom und wäscht, so hat der Film die Eigenschaften einer exponierten Platte, d. h. das Bild wird durch Silbersalz hervorgerufen. H_2O_2 ist nicht die Ursache. *H. D.*

R. G. van Name und L. Gräfenberg. Knallgasbildung mit Wechselstrom [2]). — Es wurde versucht, ob mit Wechselstrom von genügend kleiner Wechselzahl und mit großer Stromdichte Knallgas in brauchbarer Ausbeute erhalten werden kann. Es zeigte sich, daß die meisten Materialien als Elektrode angegriffen werden, wodurch ihre Oberfläche sich vergrößert und der Nutzeffekt während der Elektrolyse abnimmt. Ein bei hoher Wechselstromdichte unangreifbares, gut leitendes Elektrodenmaterial scheint es nicht zu geben. Während bei Gleichstrom die Wattausbeute 50 Proz. erreicht, erhält man bei Wechselstrom nicht über 25 Proz. Untersucht wurden Elektroden aus Kohle, Graphit, Si, Pb, Sn, Pt, Au, Al, Ag, Pt-Ir, Ni, Fe, Cu und Zn in KOH und teilweise in H_2SO_4. *H. D.*

F. Pearce und Ch. Couchet. Über die Reduktionserscheinungen bei Wechselstromelektrolyse [3]). — Schickt man Wechselstrom durch eine Lsg. eines reduzierbaren Salzes, so wird je nach den Bedingungen das Salz red. oder die Elektrode aufgelöst. Bei schwacher Stromdichte findet vorzugsweise letzteres, bei höherer ersteres statt. Eisenalaun wird an Pt-Elektrode schwach red. (es entsteht dabei Pt-Schwarz), stärker an Elektroden von Al, Pb und Cd, quantitativ an Fe. Alkalinitrate erleiden quantitative Reduktion zu Nitriten an Elektroden aus Cd und Zn. Fast Null ist die Reduktion an Fe, Cu und Kohle. (Welcher von beiden Vorgängen stattfindet, hängt wohl von der Natur der Stoffe, der

---

[1]) Chem. News **89**, 165. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 303—309. — [3]) Compt. rend. **138**, 361—362.

Stromdichte, der Wechselzahl und von dem Oxydationspotential des gelösten Stoffes, sowie seiner Konz. ab. Ref.) *H. D.*

A. Brochet und J. Petit. Über die Anwendung von Wechselstrom bei der Elektrolyse[1]. — Vff. beschreiben ähnliche Versuche über die Auflsg. von Metallelektroden in KCN-Lsg. unter dem Einflusse von Wechselstrom wie Le Blanc und Schick[2]. Sie besprechen allgemein die Theorie der letzteren, der sie nicht zustimmen. Die Versuche, aus denen sie ihre Schlüsse ziehen, sind unter vollkommen anderen Versuchsbedingungen gemacht, mit einer großen Maschine und einem Stromwechsel von 42. Weil sich das Cu im KCN auch ohne Strom auflöst, besonders wenn Pt zugegen ist, so glauben Vff., daß der Wechselstrom diese Auflsg. nur beschleunigt. Ähnlich wie Cu verhalten sich Zn und Ni. Sie bilden ein Doppelsalz der Formel $M(CN)_2 2KCN$. Elektroden von Pb, Ag, Hg und Cd erleiden keine merkliche Änderung. Die Theorie von Le Blanc fußt darauf, daß Cu aus KCN-Lsg. nicht kathodisch abgeschieden wird, folglich das bei einem Stromstoß gelöste Cu beim nächsten Stromstoß nur dann wieder abgeschieden wird, wenn der Stromwechsel so schnell ist, daß das Cu keine Zeit hat, in den Komplex einzutreten; deshalb schloß Le Blanc aus seinen Versuchen auf die Geschwindigkeit dieser Ionenrkk. Vff. wenden ein, daß sich mit hoher Stromdichte Cu aus cyankalischer Lsg. quantitativ abscheiden läßt. Das ist richtig, wie ja jedes Metall mit höherem Potential durch starken Strom gezwungen werden kann, sich gleichzeitig mit einem Metall von niederem Potential abzuscheiden, nicht aber mit schwachen Strömen. Die Versuche der Vff. mit großer Stromdichte sind nicht vergleichbar mit denjenigen von Le Blanc und Schick. *H. D.*

A. Brochet und J. Petit. Über den Einfluß der komplexen Ionen bei der Wechselstromelektrolyse[3]. — Die Versuche aus vorigem Referat werden fortgesetzt. Vff. schließen, daß das Vorhandensein von Komplexionen nicht wesentlich ist für die Auflsg. der Elektroden. (Sofern dies ein Einwand gegen die Theorie von Le Blanc sein soll, ist zu bemerken, daß von diesen die Notwendigkeit der komplexen Ionen überhaupt nicht behauptet worden ist. Es kommt nur auf die Ionenkonz. an; ob dieselbe durch Komplexbildung oder durch Bildung unl. Niederschläge klein geworden ist, ist für die Theorie von Le Blanc gleichgültig.) Vff. fanden folgendes: Hg in H_2SO_4 gibt gute Ausbeute an Hg_2SO_4; Pb gibt eine 50- bis 100%ige Ausbeute von $PbSO_4$, bei höherer Temperatur wird sie schlechter und wird Null bei einer um so höheren Temperatur, je kleiner die Stromdichte. Vff. besprechen die Vorgänge bei der Elektrolyse einer Reihe von Cyaniddoppelsalzen. Pt löst sich mit einer Ausbeute von 15 bis 20 Proz. auf. *H. D.*

A. Brochet und J. Petit. Einfluß der Frequenz bei der Wechselstromelektrolyse[4]. — Vff. elektrolysierten mit einer Stromstärke von 1 Amp. = 20 Amp./qdcm Stromdichte und geben Kurven, deren Abscissen die Wechselzahl/Sek. sind, deren Ordinaten die prozentuale Ausbeute an Metallsalz, d. h. das Verhältnis des in der Zeiteinheit gelösten

[1] Compt. rend. **138**, 359—361; Bull. soc. chim. [3] **31**, 359—367. — [2] Zeitschr. Elektrochem. **9**, 636; JB. f. 1903, S. 197. — [3] Compt. rend. **138**, 419—421. — [4] Daselbst, S. 1421—1423.

Metalles zu seinem elektrochemischen Äquivalent darstellen. Bei Cu ist die Kurve geradlinig, es löst sich als Elektrode um so weniger in einer KCN-Lsg. auf, je größer die Wechselzahl ist. Fe, Ni und Co zeigen ein Maximum, d. h. die Ausbeute an gelöstem Metall ist bei einer gewissen Wechselzahl prozentual am größten und nimmt bei wachsender und abnehmender Wechselzahl ab. (Vff. versuchen keine Erklärung des Maximums zu geben. Wahrscheinlich wird dasselbe mit der Geschwindigkeit zusammenhängen, mit der diese Metalle ihren passiven Zustand annehmen oder verschwinden lassen.) Pt löst sich erst bei 100° ohne Strom im KCN, mit Strom dagegen schon bei Zimmertemperatur merklich; hier wie auch bei der Auflsg. von Pb in H_2SO_4 hat die Wechselzahl wenig Einfluß. Die Resultate decken sich fast vollkommen mit denjenigen von Le Blanc und Schick[1]) und von Ruer[2]). *H. D.*

André Brochet und Joseph Petit. Elektrolytische Bildung von komplexen Cyaniden[3]). — Elektrolyse von KCN zwischen Fe-Elektroden mit Wechselstrom ergibt eine Rk.: $Fe + 6\,KCN + 2\,H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2\,KOH + H_2$, und zwar lassen sich 90 bis 95 Proz. des KCN umwandeln. Die Stromausbeute beträgt bei 15° etwa 30 Proz., unabhängig von der Stromdichte. Mit wachsender Temperatur steigt sie, ist z. B. bei 100° 63 Proz. — *Kobalt* verhält sich wie Fe und bildet ein sehr unbeständiges, W. zersetzendes *Kobaltokaliumcyanid*, $K_4Co(CN)_6$. Die Bildungsformel ist analog der obigen. Stromausbeute mit wachsender Stromdichte steigend: bei 5 Amp./qdcm etwa 25 Proz., bei 36 Amp. 68,3 Proz. Das Doppelsalz oxydiert sich im W. unter H_2-Entw. — Vff. fassen ihre Untersuchungen über Wechselstromelektrolyse zusammen, sie halten die Hypothese von Le Blanc und Schick[4]) nicht für zutreffend. *H. D.*

André Brochet und Joseph Petit. Beiträge zu unseren Kenntnissen über die Elektrolyse mit Wechselstrom[5]). — Vff. geben zusammenfassend eine Übersicht über ihre Versuche mit Wechselstrom. Als Elektrolyt diente KCN, als Elektroden verschiedene Metalle. Zunächst ergab sich, daß Al und Mg ohne Strom selbst in der Kälte von KCN energisch angegriffen werden. Der Angriff auf die anderen Metalle ist weniger lebhaft, nur Cu und Zn geben eine merkliche H_2-Entw. Bei Cd, Ag und anderen ist Luftsauerstoff für den Angriff notwendig. Hg wird nicht angegriffen, und Amalgamation schützt die anderen Metalle vor dem Angriff. Pt löst sich sowohl als Schwamm wie als Blech in kochender KCN-Lsg. sehr merklich auf. Dabei bildet sich Kaliumformiat und Ammoniak. Bei der Elektrolyse mit Wechselstrom ist die Auflsg. des Cu prozentual um so kleiner, je größer die Wechselzahl ist. Auf die Auflsg. von Pt hat die Wechselzahl wenig Einfluß. Bei Fe, Ni und Co wächst die Auflsg. zunächst mit wachsender Wechselzahl, durchläuft ein Maximum, um dann wieder zu sinken. (Bezüglich der Ansicht des Referenten vgl. das vorletzte Referat.) Mit zunehmender Stromdichte und konstanter Wechselzahl steigt die Auflsg. von Ni erst fast

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 636; JB. f. 1903, S. 197. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **9**, 235; JB. f. 1903, S. 713. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 744—748. — [4]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 909—928; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1255—1265; Compt. rend. **139**, 193—196; Ann. chim. phys. [8] **3**, 433—499.

momentan, passiert ein Maximum, um dann wieder zu fallen, und zwar um so schneller, je kleiner die Wechselzahl ist. Vff. polemisieren gegen Le Blanc und Schick (vgl. darüber die vorigen Referate). *H. D.*

Berthelot. Bemerkung über die Verwendung von Wechselstrom in der Chemie und die Theorie der von ihm erzeugten Reaktionen[1]). — Vf. teilt mit, daß er durch Wechselstromelektrolyse Zucker in A. umgewandelt hat. Er stellt sich folgende Theorie darüber auf: das Pt spiele zuerst die Rolle eines positiven Ions gegenüber dem negativen Sauerstoff. Es werde durch den anodischen Stromstoß zu PtO oxydiert, welches ebenfalls positiv sei, das Pt löse sich dann in KCN zu $Pt(CN)_2$ auf, welches negativ gegenüber dem KCN sei und sich mit diesem zu dem Doppelsalz vereinige. Die zweite Rk. denkt sich Vf. nach der Formel: $PtO + H_2O + 2\,KCN = Pt(CN)_2 + 2\,KOH$ und gibt für Silber die analoge Formel: $Ag_2O + H_2O + 2\,NaCl = 2\,AgCl + 2\,NaOH$. Vf. nimmt also an, daß PtO und Ag_2O stärkere Basen sind als $NaOH$, was selbst bei Berücksichtigung der kleinen Konzz. erst zu beweisen wäre. Übrigens scheint der Begriff Ion vom Vf. vollkommen anders aufgefaßt zu werden, als sonst üblich. *H. D.*

R. Namias. Über die Zusammensetzung einiger Bäder für Galvanostegie[2]). — Sorgfältige Laboratoriumsversuche ergaben folgende Rezepte: *Vernickelung:* 40 g kristallisiertes $NiSO_4$, 25 g NH_4Cl, 10 g Borsäure, 10 g Citronensäure, 1 l W. Die Borsäure ist nützlich für einen regelmäßigen und glänzenden Niederschlag. — *Versilberung:* $AgCN$ in KCN gelöst in solcher Konz., die der Formel $K_2Ag(CN)_3$ entspricht. Überschuß von KCN zu vermeiden. Zusatz von Monokaliumcitrat, um Entw. von HCN unmöglich zu machen. — *Verkupferung:* Natriumbisulfatbäder ändern sich leicht. Am besten sind Cyanidbäder ohne Cyanidüberschuß. Folgendes Rezept hat sich am besten bewährt: Man macht die Lsg. *A* warm und fügt Lsg. *B* hinzu, indem man noch etwas weiter erwärmt. Lsg. *A* besteht aus: 30 g $CuSO_4$, 30 g kristallisiertes Na_2SO_3, 5 g $(NH_4)_2CO_3$, 500 g W.; Lsg. *B* aus: 35 g KCN, 500 g W. — *Vermessingung:* 50 g Kupferacetat, 25 g $ZnCl_2$, 250 g Na_2SO_3, 35 g $(NH_4)_2CO_3$, 110 g KCN, 3 l W. — *Verstählen:* 40 g kristallisiertes $FeSO_4$, 100 g NH_4Cl, 1 l W., 100 g Ammoniumcitrat, letzteres, um Bildung von basischen Salzen zu verhindern. — *Gold-* und *Platin*überzug nach den bekannten Rezepten. *H. D.*

Rudolpho Namias. Chemisches und praktisches Studium der hauptsächlichen Bäder für Galvanoplastik[3]). — Vf. beschreibt zunächst ein Bunsenelement, das für viele Zwecke geeignet ist. In einer porösen Tonzelle befindet sich eine konz., mit überschüssiger H_2SO_4 angesäuerte Kaliumbichromatlsg., außerhalb eine gesättigte NH_4Cl-Lsg. Das Element entwickelt keine scharfen Dämpfe, und da die chemische Rk. bei offenem Stromkreis schwach ist, ist auch ohne Amalgamierung der Zn-Verbrauch gering. Es bildet sich etwas Zinkoxychlorid, welches aber durch Einleiten von CO_2 und Fällung von $ZnCO_3$ zerstört wird. Über die einzelnen vom Vf. vorgeschlagenen Bäder siehe das vorige Referat. *H. D.*

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1130—1133; Ann. chim. phys. [8] **3**, 299—305. — [2]) Monit. scientif. [4] **18**, 487—488. — [3]) L'Industria Chimica **6**, 158—163; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 623.

R. Namias. Einige weitere Beobachtungen über Galvanostegiebäder [1]). — Gegenüber einer Kritik von Grésil über die in den vorigen Referaten besprochenen Arbeiten betont Vf. die Vorzüge der Borsäure als Zusatz bei der Vernickelung. Bei der Versilberung in einer Fabrik in Mailand benutzt man 1 Gew.-Tl. KCN auf 1 Gew.-Tl. Ag. Vf. hält aber einen der Formel $K_2Ag(CN)_3$ entsprechenden Zusatz für besser. Die Langbeinsche Vorschrift für Verkupferung verlangt Zusatz von $NaHSO_3$. Vf. hält dies für chemisch unrationell wegen der schlechten Haltbarkeit dieses Salzes, ersetzt es durch kristallisiertes Na_2SO_3 und macht die Lsg. durch $(NH_4)_2CO_3$ alkalisch. *H. D.*

Umberto Paoli. Anwendung der Galvanoplastik für nicht leitende Gegenstände [2]). — Durch Eintauchen in geschmolzenes Stearin werden die Gegenstände undurchdringbar gemacht, mit einer dünnen Firnisschicht bestrichen und getrocknet; dann wird mit einem Pinsel ein chemisch gewonnenes Metallgemisch von Cu, Zn, Sn und etwas Fe aufgetragen und das Stück in einem Bade von angesäuerter $CuSO_4$-Lsg. mit Cu überzogen. Nach Waschung mit kaltem, schwach alkalischem W. wird das Metall bis zu gewünschter Dicke elektrolytisch verstärkt. Dann wird mit lauwarmem und weiter mit kaltem W. gewaschen, getrocknet und poliert. *H. D.*

Löslichkeit.

Gustav Geffcken. Beiträge zur Kenntnis der Löslichkeitsbeeinflussung [3]). — Es wurden bei 25° und 15° die Löslichkeiten von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Stickoxydul in W. und wäss. Lsgg. gemessen. Als bemerkenswertes Ergebnis ist festzustellen, daß Alkalien die Löslichkeiten von H_2, O_2 und N_2O am stärksten beeinflussen. Außer diesen wurde der Einfluß von Essigsäure, Chloressigsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chlornatrium, Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Jodkalium, Cäsiumchlorid, Rubidiumchlorid, Bromkalium, Chlorkalium, Chlorammonium, Lithiumchlorid bei verschiedenen Konzz. auf die Löslichkeiten untersucht. Es wurde versucht, an der Hand dieser Ergebnisse und derer anderer Beobachter allgemeine Beziehungen zwischen Löslichkeitserniedrigung und anderen Eigenschaften aufzufinden. Insbesondere wurden auch die Beziehungen zum Binnendruck der Lsgg. diskutiert. Gesetzmäßige Zusammenhänge scheinen hier zu bestehen, sind aber sehr verhüllt. — Es wurde ferner die Löslichkeit von TlCl und $KBrO_3$ in konz. Lsgg. mehrerer verschiedenioniger Salze bestimmt. — Von kolloidalen Lsgg. nahm eine solche von Arsentrisulfid nicht mehr CO_2 auf als reines W. Dagegen lösen sich von CO_2 in einer kolloidalen Lsg. von Eisenhydroxyd etwa 12 Proz. mehr als in reinem W. Stickoxydul ist in beiden kolloidalen Lsgg. etwas weniger l. als in W., Sauerstoff ist in Eisenhydroxydlsg. ebenso l. wie in W. — Stickoxydul vermehrt die Leitfähigkeit des W. nicht, ist also nicht als untersalpetrige Säure im W. vorhanden. *Bdl.*

---

[1]) Monit. scientif. [4] 18, 884. — [2]) Chem. Weekblad 1, 501—511; Ref. Chem. Centr. 75, II, 674. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 257—302.

W. Knopp. Über die Löslichkeitsbeeinflussung von Wasserstoff und Stickoxydul in wässerigen Lösungen verschieden dissoziierter Stoffe[1]). — Sei α die Löslichkeit eines Gases in reinem W., α' in einer Lsg., so ist nach Jahn $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = konst.$, wenn M die Anzahl Mole des gelösten Stoffes in 1 ccm W. bedeutet. Für sehr verdünnte Lsgg. gilt ferner, wenn die Konz. des Gases in reinem W. C_1, in der Lsg. C_1' ist. $\frac{C_1'}{C_1} = 1$. Diese Formeln gelten für Nichtelektrolyten. Seien davon n_2 Mole gelöst, so ergibt sich $\frac{1}{n_2} \log \frac{C_1'}{C_1} = konst.$ Im Falle eines binären Elektrolyten von der Konz. C in Molen und dem Dissoziationsgrade γ ergibt sich aus Jahns erweiterter Theorie der Lsgg., in der die Wechselwirkung zwischen den Moll. berücksichtigt wird:

$$\frac{1}{C} \log \frac{C_1'}{C_1} = (1 - \gamma) A + \gamma B.$$

Für kleines A und geringe Variabilität von γ mit der Konz. oder für den Fall, daß A nahe $= B$ ist, erhalten wir $\frac{1}{C} \log \frac{C_1'}{C_1} = konst.$ Die Versuche wurden mit Wasserstoff und Stickoxydul bei 20° in Lsgg. von Chloralhydrat, Propionsäure, Kalium-, Natrium- und Ammoniumnitrat sowie Kaliumchlorid ausgeführt. Absorptionsapp. und Gasbürette des Ostwaldschen App. befanden sich in einem großen Wasserbade. Der Absorptionskoëffizient für Wasserstoff in reinem W. bei 20° beträgt $\alpha_{20} = 0{,}01883$. In dem Nichtelektrolyten Chloralhydrat war $\frac{C_1'}{C_1} = 1$. Von den Elektrolyten bewirkte $NaNO_3$ die größte, NH_4NO_3 die kleinste Löslichkeitsbeeinflussung, KCl wirkte stärker als KNO_3. Die vorher erwähnte Formel für Elektrolyte (mit den Konstanten A und B) stimmt gut mit den Versuchen überein, dagegen gibt die Formel $\frac{\alpha - \alpha'}{M^{2/3}} = konst.$ weniger gute Konstanz als der Ausdruck $\frac{\alpha - \alpha'}{M} = konst.$ Für Stickoxydul ist $\alpha_{20} = 0{,}6270$ in reinem W. Die Werte stimmen hier ebenso gut wie beim Wasserstoff mit der Theorie überein. Anormal verhält sich nur die Propionsäure, in welcher der Absorptionskoëffizient mit wachsender Konz. stark ansteigt, während er sonst in allen Fällen sinkt.

W. H.

Leonardo Cassuto. Über die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten. I. Teil: Versuche bis zu 10 Atmosphären[2]). — In einem besonders konstruierten Absorptionsmesser, in welchem ein Hohlcylinder aus weichem Eisen, der völlig mit Glas umhüllt war, als elektromagnetisch betriebener Rührer diente, wurden die Löslichkeiten einer Reihe von Gasen in Wasser bei verschiedenen Drucken untersucht. Berechnet wurde nicht der Bunsensche Absorptionskoëffizient, sondern die Ostwaldsche Löslichkeit, d. h. der Quotient des Gasvolumens durch das

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 97—108. — [2]) Physik. Zeitschr. 5, 233—236.

Flüssigkeitsvol., gemessen bei der Temperatur und dem Drucke, unter dem die Absorption vor sich gegangen ist. Während die Löslichkeiten in der Gegend von 1 atm. nahezu konstant waren, nahmen sie bei Steigerung des Druckes ab. Die Abweichung vom Henryschen Gesetz ist um so stärker, je größer der Druck ist. Die extremen Werte waren (P = Druck in m Hg, λ = Löslichkeit):

	P	λ
Für *Wasserstoff* bei 19,5°	0,9010	0,01798
	8,2439	0,01632
„ „ „ 23°	1,1154	0,01736
	8,1931	0,01603
Für *Sauerstoff* bei 23°	0,9595	0,02937
	8,1406	0,02708
„ „ „ 25,9°	0,8611	0,02848
	8,1889	0,02645
Für *Stickstoff* bei 19,4° (chem. gewonnen) .	0,8910	0,01617
	8,1074	0,01473
„ „ „ 24,9°	0,8977	0,01498
	8,1846	0,01369
Für *Kohlenoxyd* bei 17,7°	0,9202	0,02791
	8,0184	0,02715
„ „ „ 19°	0,9176	0,02716
	7,9542	0,02617

A.

Hans Euler. Über Löslichkeitserniedrigung [1]). — Experimentell wurde die Erniedrigung der Löslichkeit in W. bestimmt, die Äthyläther und Anilin durch Ggw. von verschiedenen Fremdkörpern im W. erleiden. Aus diesen und sehr zahlreichen der Literatur entnommenen Daten wurde eine Tabelle gebildet, in der eine Anzahl von Salzen in bezug auf die äquivalente Löslichkeitserniedrigung verglichen wird. die sie gegenüber H_2, N_2O, N_2, CO_2, H_2S, Äthylacetat, Äthyläther. Phenylthioharnstoff, Phenol, Schwefeldioxyd, Ammoniak, Anilin, Brom und Jod ausüben. Es ergab sich, daß die Reihenfolge der Löslichkeitserniedrigung durch die Zusätze gegenüber allen Stoffen, deren Löslichkeit bestimmt wurde, fast genau die gleiche ist. Die Löslichkeit wird in der folgenden Reihe ansteigend erniedrigt durch NH_4NO_3, KJ, KBr, KNO_3, $NaNO_3$, $LiCl$, KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $NaCl$, $(NH_4)_2SO_4$. $NaHSO_4$, $ZnSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaOH$. — Für eine große Anzahl von Salzpaaren mit einem gemeinsamen Ion hat der Vf. die Löslichkeit in gemeinsamer Lsg. festgestellt. *Bdl.*

G. A. Hulett. Löslichkeit und Korngröße. Erwiderung an Herrn Prof. F. Kohlrausch [2]). — Gegenüber Zweifeln von Kohlrausch [3]) bestätigt Vf. an früheren und neuen Messungen die Tatsache, daß die Löslichkeit von der Partikelgröße abhängt. Eine „normal gesättigte Lsg.“ von Gips, d. h. eine solche, die mit einer ebenen Fläche des Bodenkörpers im Gleichgew. ist, enthält bei 25° 15,30 Millimol im Liter; die Löslichkeit von feinstem Gipspulver dagegen ist 18,6, also etwa 20 Proz.

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 302—316. — [2]) Daselbst **47**, 357—367. — [3]) Daselbst **44**, 199; JB. f. 1903, S. 203.

größer. Bei 0° ist die normale Löslichkeit 12,93 Millimol im Liter. Bei $BaSO_4$ kann die Löslichkeit feinster Teilchen die normale um 80 Proz. überschreiten. Von Einfluß sind nur Teilchen, deren Durchmesser $< 2\,\mu$. Diese verschwinden aber mit der Zeit, da sie sich in die schwerer l. größeren Teilchen umkristallisieren. Durch geeignete Versuchsanordnung ist es daher stets möglich, die normalen Löslichkeitswerte zu erreichen. *A.*

F. Kohlrausch. Bemerkung zu einer Abhandlung des Herrn G. A. Hulett[1]). — Berichtigung einiger Mißverständnisse bei Hulett[2]). *A.*

W. Meyerhoffer. Die Knicke in Löslichkeitskurven[3]). — In Fortsetzung der Diskussion zwischen Vf.[4]) und Ostwald[5]) über die Geschichte der Entdeckung der Bedeutung der Knicke in Löslichkeitskurven weist Vf. nach, daß weder Gay-Lussac noch Berzelius dieselbe vollständig erkannt hätten. Erst Kopp[6]) hat 1840 das Maximum in der Löslichkeitskurve des *Glaubersalzes* als den Schnittpunkt der Löslichkeitskurven zweier verschiedener Salze gedeutet und gleichzeitig die Temperatur dieses Punktes mit dem Smp. des Glaubersalzes identifiziert. *A.*

D. Gardner und D. Gerassimoff. Über die Bestimmung der Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren durch Messung der Leitfähigkeit[7]). — Die sorgfältige Wiederholung der Versuche von Kohlrausch[8]) über die Leitfähigkeit gesättigter Lsgg. von *Baryumcarbonat* ergab etwas abweichende Werte, im Mittel $\varkappa_{18} = 28{,}6 \,.\, 10^{-6}$. Aus dieser Leitfähigkeit darf aber nicht auf das Löslichkeitsprod. geschlossen werden, weil die *Hydrolyse* berücksichtigt werden muß. Wie stark deren Einfluß ist, zeigte die Bestimmung der Leitfähigkeit gesättigter $BaCO_3$-Lsgg. bei gleichzeitiger Ggw. von $NaOH$. Mit steigender Konz. der Lauge fiel allmählich — durch Zurückdrängung der Hydrolyse — die Leitfähigkeit des $BaCO_3$, bis sie zwischen $4{,}5 \,.\, 10^{-6}$ und $6{,}7 \,.\, 10^{-6}$ stehen blieb; der wahrscheinliche Grenzwert ist $\varkappa_{18} = 6{,}0 \,.\, 10^{-6}$. *A.*

Friedrich Auerbach. Über Kalium-Magnesiumcarbonat[9]). — Vom Vf. wurde bei 15, 25 und 35° die Löslichkeit von $MgCO_3 \,.\, 3\,H_2O$ in $KHCO_3$-Lsgg. variierender Konz. untersucht, wobei unter Umständen der Bodenkörper in das Doppelsalz $MgCO_3 \,.\, KHCO_3 \,.\, 4\,H_2O$ übergeht. Die Resultate dieser Bestimmungen wurden graphisch so dargestellt, daß der Gesamt-Mg-Gehalt der Lsg. als Funktion des Gesamt-K-Gehaltes erscheint. Die so erhaltenen Isothermen steigen geradlinig an, entsprechend der Sättigung an Magnesiumcarbonat, bis sie von einer absteigenden konvexen Kurve, der Sättigung an Doppelsalz entsprechend, geschnitten werden. Am Schnittpunkt sind beide Bodenkörper mit einer Lsg. bestimmter Zus. im Gleichgewicht. Den Verlauf der Kurve kann Vf. mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und einiger vereinfachender Annahmen auch quantitativ aus den Beobachtungen berechnen. Das Doppelsalz

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 625—626. — [2]) Vgl. das vorstehende Ref. — [3]) J. phys. Chemistry **8**, 571—575. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 501; JB. f. 1903, S. 202. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **42**, 503; JB. f. 1903, S. 203. — [6]) Ann. Chem. **34**, 260. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 359—364; J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 746—753. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 235; JB. f. 1903, S. 203. — [9]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 161—169.

befindet sich über sein ganzes Existenzgebiet im *Umwandlungsintervall*. Bei steigender Temperatur muß sich der Punkt der beginnenden Zers. des Doppelsalzes nach höheren $KHCO_3$-Konzz. hin verschieben. *Fu.*

Richard Lucas. Gleichgewichte zwischen Silbersalzen [1]). — Die Arbeit behandelt im wesentlichen die Löslichkeit des Silbercyanids, des Schwefelsilbers, sowie sich hier anschließende Folgerungen. — Wird Cyansilber mit Chlorkalium geschüttelt, so erfolgt die Umsetzung nach der Gleichung: $Ag.Ag(CN)_2 + KCl \rightleftarrows KAg(CN)_2 + AgCl$. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß $Ag(CN_2)'/Cl' = K_1/K_2 = konst.$ sein, wobei K_1 und K_2 die Löslichkeitsprodd. der beiden Bodenkörper bedeuten. Kennt man K_2, so kann man K_1, das Löslichkeitsprod. des Silbersilbercyanids, berechnen. Analoges gilt, wenn man statt KCl BrK bzw. (CNS)K mit Cyansilber schüttelt. Aus den drei auf unabhängigen Wegen gefundenen Werten für die *Löslichkeit des Silbercyanids* ergab sich $L = 2,2_2 . 10^{-6}$. Der von Böttger aus Leitfähigkeitsmessungen kürzlich [2]) ermittelte Wert für das Löslichkeitsprod. ist um die Hälfte kleiner. Die experimentelle Bestimmung der Löslichkeit desselben Körpers nach der Bodländer-Fittigschen Methode ergab ein von der Theorie zunächst abweichendes Resultat. Der Widerspruch ließ sich dadurch lösen, daß auf verschiedenen Wegen nachgewiesen werden konnte, daß das sich bildende komplexe Silbersalz nur wenig dissoziiert ist, daß weiterhin das gelöste Salz die Formel $AgCNNH_3$ besitzt und daß es sich dissoziiert nach der Gleichung: $2\,AgCNNH_3 = Ag(NH_3)_2' + Ag(CN)_2'$. Ferner gab das durch Eintragen von Ag_2J in K(CN) sich einstellende Gleichgewicht die Möglichkeit, das Löslichkeitsprod. des Schwefelsilbers zu bestimmen; es ergab sich für die *Löslichkeit (L) des Schwefelsilbers* $L = 1,66 . 10^{-17}$. Schließlich wurde unter Benutzung dieses Wertes nach der von Bodländer gegebenen Beziehung über Löslichkeit und Bildungswärme das elektrolytische Potential des Schwefels E_φ gegen Wasserstoff bestimmt. Desgleichen auf einem zweiten unabhängigen Wege durch Benutzung der Küster-Hommelschen Daten [3]). Es ergab sich $E_\varphi = -0,59$ Volt. Schwefel ist demnach um mehr als 1 Volt edler als Jod. *L.*

E. Rimbach. Über Löslichkeit und Zersetzlichkeit von Doppelsalzen in Wasser. III. Mitteilung. Uranyldoppelsalze. (In Gemeinschaft mit H. Bürger und A. Grewe [4]). — Eine größere Anzahl teils neuer, teils bekannter Uranyldoppelsalze wurde bei verschiedenen Temperaturen auf ihr Verhalten gegen W. quantitativ geprüft. Die Alkalidoppelnitrate zerfallen sämtlich mit W.; weniger zersetzlich sind die Chloride, bei welchen wenigstens die Salze mit einem Metall bzw. Radikal höheren Atomgew. bzw. stärkerer Basizität sich bei allen beobachteten Temperaturen außerhalb ihres *Umwandlungsintervalls* befinden. Ebenso ist ein Teil der Alkalidoppelsulfate stabil. Sämtliche in W. zersetzlichen Salze gelangen mit steigender Temperatur, zwischen 60 bis 80°, zur Stabilität. Neu dargestellt wurden: *Uranylrubidiumchlorid*, $UO_2Cl_2 . 2\,RbCl . 2\,H_2O$; *Uranyltrimethylaminchlorhydrat*, $UO_2Cl_2 . 2\,N(CH_3)_3 . HCl$; *Uranyltetramethylammoniumchlorid*, $UO_2Cl_2 . 2\,N(CH_3)_4Cl$; *Uranyl-*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 193—215. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 203. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **8**, 498. — [4]) Ber. **37**, 461—487.

tetraäthylammoniumchlorid, $UO_2Cl_2 . 2N(C_2H_5)_4Cl$; *Uranylkaliumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 . KNO_3$; *Uranylammoniumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 . NH_4NO_3$; *Uranylrubidiumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 . RbNO_3$; *Uranylcäsiumnitrat*, $UO_2(NO_3)_2 . CsNO_3$; *Uranylrubidiumsulfat*, $(UO_2)SO_4 . Rb_2SO_4 . 2H_2O$; *Uranyldikaliumsulfat*, $(UO_2)SO_4 . 2K_2SO_4 . 2H_2O$; *Uranylhydroxylaminsulfat*, $2(UO_2)SO_4 . (NH_4O)_2SO_4 . 5H_2O$; *Uranylkaliumarsenat*, $(UO_2)KAsO_4 . 3^1/_2 H_2O$; *Uranylkaliumpropionat*, $UO_2(C_3H_5O_2)_2 . KC_3H_5O_2$; *Uranylammoniumpropionat*, $2UO_2(C_3H_5O_2)_2 . NH_4(C_3H_5O_2) . 2H_2O$; *Uranylkaliumbutyrat*, $UO_2(C_4H_7O_2)_2 . KC_4H_7O_2$; *Uranylkaliumvalerianat*, $UO_2(C_5H_9O_2)_2 . KC_5H_9O_2 . 2H_2O$. *A.*

Harry W. Bresler. Über die Löslichkeit des β-l-Asparagins und der β-l-Asparaginsäure [1]). — Die in der Literatur vorliegenden Angaben über die Löslichkeit des natürlich vorkommenden *Asparagins* und der daraus hergestellten *Asparaginsäure* in W. schwanken erheblich, so daß Vf. eine Reihe neuer Bestimmungen bei verschiedenen Temperaturen vornahm. Einige Mittelwerte gibt folgende Tabelle wieder.

Temperatur	Asparagin in 100 g W.	Temperatur	Asparaginsäure in 100 g W.
0,7	0,95	0,2	0,27
17,5	2,14	16,4	0,52
28,0	3,17	31,5	0,75
55,5	10,65	51,0	1,27
98,0	52,47	97,4	5,37

In der graphischen Darst. konstruiert Vf. in beiden Fällen zur Verb. der gefundenen Punkte Hyperbeln; indem er diese dann auf ihre Achsen als Koordinatenachsen bezieht, berechnet er Interpolationsformeln für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur. *A.*

C. S. Hudson. Die gegenseitige Löslichkeit von Nikotin und Wasser [2]). — Unterhalb 60° mischen sich *Nikotin* und W. in allen Verhältnissen, ebenso auch oberhalb 210°, dazwischen liegt ein Gebiet beschränkter gegenseitiger Löslichkeit. Durch Bestimmung der Trübungstemperatur verschiedener Mischungen und der Temperatur der Wiedermischung konnte Vf. die Löslichkeitsverhältnisse in einem Diagramm darstellen, in welchem das Gebiet beschränkter Löslichkeit von einer in sich geschlossenen Kurve umgrenzt wird. Von den beiden Schichten ist die wässerige unterhalb 90° leichter, bei höherer Temperatur schwerer als die nikotinreiche, so daß beim Erwärmen oder Abkühlen bei 90° ein Platzwechsel stattfindet. Der vollständigen Mischbarkeit bei niederen Temperaturen liegt wahrscheinlich ein *Hydrat* des Nikotins zugrunde, worauf auch die optischen Eigenschaften der Lsg. hinweisen. Der Gedanke, die Existenz dieses Hydrates durch Aufnahme einer Schmelzkurve der Mischungen nachzuweisen, scheiterte an der Unmöglichkeit, Nikotin zum Kristallisieren zu bringen. *A.*

G. Jäger. Über die Verteilung einer nicht dissoziierenden Substanz zwischen zwei Lösungsmitteln [3]). — Aus kinetischen Betrachtungen

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 611—617. — [2]) Daselbst, S. 113—115. — [3]) Boltzmann-Festschrift, Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1904, S. 313—315.

und der Annahme, daß das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten von Gasmolekeln auch für die Molekeln gelöster Substanzen gilt, leitet Vf. den Nernstschen Satz ab, daß für nicht dissoziierende Substanzen das Verteilungsverhältnis zwischen 2 Lösungsmitteln unabhängig von der Menge der gelösten Substanz ist. Gleichzeitig wird so dieses Verhältnis mit der Differenz der beiden Lösungswärmen und mit der absoluten Temperatur in Beziehung gesetzt. *A.*

W. Herz und M. Knoch. Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. I [1]). — Vff. untersuchten die Löslichkeit verschiedener Substanzen in *Gemengen von W. und Aceton. Kaliumpermanganat* (welches reinstes Aceton bei niederer Temperatur nicht angreift) ist in W. etwa doppelt, in einem Gemisch von 3 W. auf 7 Aceton etwa 5 mal so l. als in reinem Aceton. Die Löslichkeit von *Kaliumchlorid* sinkt mit wachsendem Acetonzusatz und ist in reinem Aceton minimal. Dasselbe gilt für *Natriumchlorid*, doch treten hier in einem gewissen Bereiche zwei Schichten auf, deren Zus. während ihres ganzen Existenzintervalls konstant bleibt, so daß die Löslichkeitskurve diskontinuierlich aus 2 Tln. besteht. *Quecksilberchlorid* wirkt auf das Lösungsmittel ein, konnte daher nicht untersucht werden. Die Löslichkeit der *Borsäure* steigt zunächst an, um nach Erreichung eines Maximums bis zu einem sehr niedrigen Werte in reinem Aceton zu fallen. *Bernsteinsäure* hat ebenfalls eine Maximallöslichkeit, bei etwa 3 W. auf 7 Aceton. *Barymhydroxyd* wird bei Acetonzusatz rasch wl. In Lsgg. von *Rohrzucker* treten wieder, wie bei NaCl, bei höheren Acetonkonzz. 2 Phasen auf. Bei Rohrzucker wurde auch eine von Bodländer [2]) abgeleitete Beziehung: $W = k \cdot \sqrt[3]{S}$ (W = g Wasser, S = g Substanz in 100 ccm Lsg.) bestätigt gefunden. *A.*

W. Herz und Herbert Fischer. Über die Verteilung löslicher Stoffe zwischen Wasser und Amylalkohol [3]). — Bei der Verteilung schwacher Säuren zwischen W. und Amylalkohol (reiner iso-, Sdp. 126 bis 127°) ergaben sich von der Konz. unabhängige Verteilungskoëffizienten für *Phenol* und *Essigsäure*. Bei etwas stärkeren Säuren — *Bernsteinsäure*, *Oxalsäure*, *Pikrinsäure* — macht sich die Dissoziation geltend, da die Konstanz des Verhältnisses nur für den undissoziierten Teil besteht. Berücksichtigt man dies, so berechnen sich auch für Pikrinsäure und Oxalsäure annähernd konstante Verteilungskoëffizienten. Für *Ammoniak*, *Methylamin* und *Triäthylamin* wurden annähernd konstante Teilungsverhältnisse gefunden, ebenso für *Jod*. Läßt man jedoch Jod zwischen Amylalkohol und wäss. JK-Lsg. sich teilen, so werden je nach den Konzz. von J und JK wechselnde Werte erhalten, weil hier noch das Gleichgew. $J_2 + JK \rightleftarrows J_3K$ eine Rolle spielt. Diese Verhältnisse sollen noch näher untersucht werden. *A.*

H. Cantoni. Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von Salzen in anderen Lösungsmitteln als Wasser und bei 100° übersteigenden Temperaturen [4]). — Der App. besteht aus einem Glasgefäß mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch dessen eine Bohrung ein Rückflußkühler

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 315—324. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 308; JB. f. 1891, S. 200. — [3]) Ber. 37, 4746—4753. — [4]) Ann. chim. anal. appliq. 9, 81—83; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1103.

reicht, in dessen Rohr ein Rührer sich befindet. Durch die andere Bohrung wird ein als Filter dienendes Porzellanrohr, mit Siebplatte und Asbest bzw. Glaswolle versehen, in die Fl. eingeführt. Der App. wird in einem Ölbade mit Rührvorrichtung erwärmt, nach Einstellung des Gleichgew. wird die Lsg. mittels des Porzellanrohres entnommen. *W. H.*

M. Centnerszwer und J. Teletow. Der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit einiger Substanzen in Schwefligsäureanhydrid [1]). — Es wurde schon früher gefunden, daß viele Substanzen, deren Sdpp. um 200° oder mehr höher als die kritische Temperatur des SO_2 liegen, doch in Lsg. bleiben, wenn das Lösungsmittel schon in den Gaszustand übergegangen ist. Sogar solche Substanzen, welche bei gewöhnlicher Temperatur in SO_2 fast unl. sind, sind ll. in der Nähe der kritischen Temperatur. Es wurden daher von den Vff. Versuche ausgeführt bei 3 Substanzen, deren Smpp. und Sdpp. die kritische Temperatur des SO_2 bedeutend übersteigen, mit Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon. Der Fall, wo der Smp. des gelösten Stoffes unterhalb der kritischen Temperatur liegt und wo sich also 2 flüssige Phasen bilden könnten, wurde absichtlich ausgeschlossen. Es wurde gefunden, daß die Löslichkeit dieser 3 Substanzen unendlich groß wird, bevor der kritische Punkt der gesättigten Lsg. erreicht wird, und daß sie sich bei höherer Temperatur in jedem Verhältnis mit dem SO_2 mischen. Die mittlere Löslichkeit ist bei einer gegebenen Temperatur desto größer, je höher der Füllungsgrad des Röhrchens ist. Bei 162° lösen sich 13,2 Proz. Anthrachinon in der flüssigen Phase des SO_2, im gesättigten Dampf 2,2 Proz. bei 176° und 3,4 Proz. bei 188°. *Lw.*

Chemisches Gleichgewicht. Phasenregel.

H. le Chatelier. Die Klassifikation in der Chemie [2]). — Seit Lavoisier ist die Klassifikation in der Chemie auf die chemische Zus. nach bestimmten Proportionen begründet. Da hierbei die Lsgg. und isomorphen Mischungen ausgeschlossen bleiben, so fragt sich Vf., ob nicht der Begriff der *Phase*, der mit dem Fortschritt in der Kenntnis chemischer Umwandlungen und Gleichgewichte eine immer größere Rolle spielt, für die Klassifikation in erster Linie zu berücksichtigen sei. Die entgegenstehenden Schwierigkeiten werden ausführlich erörtert. Der Hauptvorteil wäre die scharfe Unterscheidung zwischen homogenen Mischungen und heterogenen Aggregaten, die jetzt noch so vielfach durcheinandergeworfen werden. Vielleicht könnte der Unterschied in der Nomenklatur mitunter durch geeignete Endsilben hervorgehoben werden. Am Beispiel der in Stahl und Eisen vorkommenden Phasen werden diese Verhältnisse eingehend erörtert. Für die im *gehärteten Stahl* vorkommenden Modifikationen kommt Vf. durch Ätzversuche mit alkoh. Pikrinsäurelsg. zu folgenden Schlüssen: In der Hitze ist der unmagnetische *Austenit* die stabile Form aller Stahlsorten. Während der Härtung und trotz derselben kann er drei Umwandlungen erleiden:

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 62—71. — [2]) J. chim. phys. (Guye) 1, 482—500.

1. magnetisch werden (oder nicht) und den gewöhnlichen Austenit ergeben; 2. sich ganz oder teilweise in *Martensit* verwandeln, je nach der Temperatur der Härtung und dem C-Gehalte; 3. sich direkt oder über Martensit in *Troostit* verwandeln. Austenit, Martensit und Troostit müssen zurzeit als homogene Stoffe angesehen werden. *A.*

K. v. Wesendonk. Über die thermodynamische Herleitung der physikalisch-chemischen Gleichgewichtsbedingungen[1]. — Vf. ist der Ansicht, daß die meisten Darstt. der Lehre vom thermodynamischen Gleichgewicht etwas Unbefriedigendes an sich haben und wenig Übersichtlichkeit zeigen. C. Neumann[2] hat gezeigt, daß man auch ohne Annahme solcher Sätze, wie der des Wachsens der Entropie, die Gleichgewichtsbedingungen finden kann, und zwar auch in speziellen Fällen mit demselben Resultat wie nach den anderen Methoden der Thermodynamik. Vf. leitet auch die Gleichungen von Gibbs auf diesem Wege ab. Die Neumannsche Betrachtungsweise ist also sehr fruchtbar, womit jedoch die Lehre von der Vermehrung der Entropie durchaus nicht als bedenklich bezeichnet werden soll; der Beweis des letzteren Prinzips bleibt auch bei Neumanns Annahmen bestehen. *A.*

A. Ponsot. Einfache Beweise der Phasenregel[3]. — Vf. leitet die *Phasenregel* auf 3 einfachen Wegen ab. Er geht in allen Fällen von einer einzigen, im Gleichgew. befindlichen Phase mit n unabhängigen Bestandteilen aus. Diese definiert er 1. durch Druck, Temperatur und die Masse von $(n - 1)$ Komponenten im Verhältnis zur n^{ten} als Einheit; 2. durch die Konz. von n Komponenten und Temperatur oder Druck; 3. durch die Partialdrucke der n Komponenten und die Temperatur. Die Vermehrung der Variabilität beim Hinzutreten neuer Phasen ergibt dann die Phasenregel. *A.*

A. Ponsot. Die Gleichgewichtsfaktoren; Kapillardruck und Schwere[4]. — In einem System von n unabhängigen Bestandteilen in zwei Phasen, deren eine ein sehr großes Vol. besitzt und unter gleichförmigem Drucke steht, deren zweite, mit sehr kleinem Vol., von der ersten umgeben ist und durch die Oberflächenspannung sphärische Form angenommen hat, beträgt die Zahl der Freiheiten $n + 1 = n + 3 - r$. Denn zu den sonstigen Variabeln tritt hier noch der Radius der Kugel. Der Kapillardruck vermehrt also die Zahl der Freiheiten. — In einem System von r Phasen mit n unabhängigen Bestandteilen, welches in einem genügend weiten Gefäße frei den Wirkungen der Schwerkraft ausgesetzt ist, beträgt die Zahl der Freiheiten $n + 2$. Dabei ist angenommen, daß sämtliche Bestandteile in allen Phasen, wenn auch zum Teil in unmerklichen Mengen, vorkommen. *A.*

C. Raveau. Elementarer Beweis der Phasenregel[5]. — Zum Beweise der *Phasenregel* braucht man nicht die Prinzipien der Thermodynamik heranzuziehen. Vf. leitet sie rein algebraisch aus der Definition des reversiblen heterogenen Gleichgewichts ab, indem er ein solches als bestimmt ansieht durch Druck, Temperatur und chemische Konstitution des Systems. *A.*

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 521—525. — [2]) Ber. d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1891, S. 149 u. a. a. O. — [3]) Compt. rend. 138, 690—693. — [4]) Daselbst, S. 803—806. — [5]) Daselbst, S. 621—623.

Alfred Byk. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn R. Wegscheider[1]). — Zu dem Problem der scheinbaren Ausnahme optisch-aktiver, enantiomorpher Stoffe von der *Phasenregel* betont Vf. nochmals seinen Standpunkt gegenüber Wegscheider[2]) und erwidert auf einige andere Bedenken desselben gegen seine frühere Arbeit[3]). *A.*

J. J. van Laar. Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile[4]). — Gegenüber Wegscheider[5]) betont Vf. nochmals, und belegt es durch Beispiele, daß bei jedem System irgend ein möglich auftretender Stoff nur dann als Komponente zu betrachten ist, wenn er in genügender Menge vorhanden ist, um das Gleichgewicht beeinflussen zu können. *A.*

Rud. Wegscheider. Erwiderung an Herrn A. Byk[6]). — Gegenüber Byk[7]) hält Vf. seinen Standpunkt in der Auffassung der Phasenregel aufrecht; er beruft sich hierfür auch auf briefliche Ausführungen von E. Czuber. *A.*

Rud. Wegscheider. Zur Abwehr[8]). *A.*

W. Nernst. Bemerkung zur vorstehenden Notiz von Herrn Wegscheider[9]). *A.*

A. Byk. Zweite Erwiderung an Herrn R. Wegscheider[10]). *A.*

Rud. Wegscheider. Zur Kenntnis der Phasenregel. Zweite Erwiderung an Herrn A. Byk[11]). — Fortsetzung der Polemik über die *Phasenregel*, die Definition der „unabhängigen Bestandteile" und die „thermodynamisch gleichen Phasen". *A.*

C. L. Jungius. Theoretische Betrachtungen über Reaktionen, welche in zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden Phasen verlaufen[12]). — Den scheinbaren Widerspruch zwischen der durch dynamische Messungen bestimmten Reaktionsordnung und der Ordnung, welche man nach der Formel erwarten sollte, hat van 't Hoff durch die Annahme erklärt, daß die Rk. in zwei Phasen, und zwar in der zweiten Phase unmeßbar schnell, verläuft. Nach Ostwald kann die gewöhnliche Gleichgewichtsgleichung auf solche Rkk. nicht anwendbar sein, weil dieselben stets vollständig verlaufen. Vf. zeigt an dem Beispiele der Zersetzungsgeschwindigkeit von CO durch mathematische Ableitungen, daß Rkk. in mehreren Phasen verlaufen und dennoch zu einem Gleichgew. zwischen Anfangs- und Endsystem führen können. In solchem Falle wird die übliche Gleichung $dx/dt = k C_1^m C_2^n \cdots - k' C_1'^{m'} C_2'^{n'} \cdots$ im allgemeinen ungültig sein, und die Versuche werden zu keiner bestimmten Reaktionsordnung führen. Dagegen ist es möglich, für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten die Formelgleichung zu benutzen. *Ba.*

Paul Saurel. Über die Stabilität des Gleichgewichtes bivarianter Systeme[13]). — Vf. leitet folgende Sätze ab: 1. Betrachten wir ein *univariantes* System aus n Bestandteilen in $n + 1$ Phasen im Gleichgew. bei einer gegebenen Temperatur und entsprechendem Druck. Wird

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 223—227. — [2]) Daselbst **45**, 697; JB. f. 1903, S. 205. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 465; JB. f. 1903, S. 204. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 228—230. — [5]) Daselbst **45**, 496; JB. f. 1903, S. 205. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 740—742. — [7]) Siehe die vorstehenden Referate. — [8]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 229—231. — [9]) Daselbst, S. 232. — [10]) Daselbst, S. 233—237. — [11]) Daselbst **50**, 357—363. — [12]) Daselbst **49**, 368—375. — [13]) J. phys. Chemistry **8**, 436—439.

dasselbe, ohne Änderung von Temperatur und Druck, einer reversiblen Änderung unterworfen, welche seine Entropie steigert, so werden gewisse Phasen an Masse zunehmen, andere abnehmen. Wenn die Masse einer Phase *zunimmt*, so wird dasjenige *divariante* System, welches durch Weglassung dieser selben Phase gebildet wird, nicht bei einer *höheren* Temperatur, als der des univarianten Systems, unter dem gegebenen Druck im stabilen Gleichgewicht existieren können, und umgekehrt. 2. Wird das univariante System einer reversiblen Änderung unterworfen, welche sein Vol. vermindert, so nehmen ebenfalls gewisse Phasen an Masse zu, andere ab. Wenn die Masse einer Phase *zunimmt*, so wird dasjenige divariante System, welches durch Weglassung dieser Phase gebildet wird, nicht unter einem größeren Druck, als dem des univarianten Systems, bei der gegebenen Temperatur im stabilen Gleichgewicht existieren können, und umgekehrt. — Eine vollständige Diskussion der Anwendung dieser Sätze auf binäre und ternäre divariante Systeme hat schon Gibbs [1]) gegeben. *A.*

Paul Saurel. Über die Stabilität des Gleichgewichtes multivarianter Systeme [2]). — Vf. überträgt seine thermodynamischen Betrachtungen über die Stabilität des Gleichgewichtes bivarianter Systeme auf trivariante Systeme im speziellen — sie würden sich auch noch auf mehrvariante ausdehnen lassen — und gibt eine Definition der „indifferenten Punkte". *Si.*

Paul Saurel. Über indifferente Punkte [3]). — Vf. behandelt die Eigenschaften indifferenter Punkte. Auch diese Ausführungen sind rein thermodynamischer Natur und in Kürze nicht wiederzugeben. *Si.*

P. Duhem. Über ein Gesetz von Regnault. Bemerkungen zu der Untersuchung des Herrn J. von Zawidzki [4]). — Antwort auf eine Kritik Zadwidzkis über eine Abhandlung des Vfs. [5]). *W. H.*

S. Scharbe. Über die Bestimmung der Kurve fest-heterogen binärer Gemische durch kalorimetrische Messungen [6]). — Vf. entwickelt Formeln, um bei binären festen Gemischen die Konz. eines Bestandteiles zu berechnen, wenn die spez. Wärmen der beiden Bestandteile, die Konz. der flüssigen Phase, welche mit der festen Phase im Gleichgewicht steht, und die Schmelzwärme des Gemisches bekannt sind. Auf diese Weise kann das Entstehen von Mischkristallen konstatiert werden. *A.*

R. Hollmann. Über die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische. I [7]). — Schmelzen und Verdampfen weisen Analogie nur bei niedrigen Drucken auf. Für flüssig-gasförmig besteht ein kritischer Punkt, nicht aber für fest-flüssig, sobald es sich um eine kristallisierte Phase handelt (Tammann). Dies gilt nicht nur für einheitliche Stoffe, sondern auch für binäre Gemische. Vf. leitet für die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische eine Differentialgleichung ab, der sich die Beobachtungen Tammanns an den Mischungen $Na_2(Cr, S)O_4 . 10\,H_2O$ qualitativ anschließen. Aus den Volum- und Entropieverhältnissen läßt sich auch beim Phasenwechsel

---

[1]) Trans. Conn. Acad. 3, 178 (1876). — [2]) J. phys. Chemistry 8, 488—490. — [3]) Daselbst, S. 491—492. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 241—242. — [5]) Daselbst 46, 21; JB. f. 1903, S. 206. — [6]) Ann. Phys. [4] 15, 1046—1047. — [7]) Daselbst, S. 325—339.

binärer Gemische auf die Nichtexistenz eines kritischen Punktes kristallisiert-flüssig schließen. *W. H.*

S. Scharbe. Einige Bemerkungen zur Abhandlung des Herrn Hollmann: „Über die Volumenänderung beim Phasenwechsel binärer Gemische“ [1]). — Vf. zeigt, daß man zu der im vorstehenden Referat erwähnten Gleichung auf viel einfacherem Wege gelangen kann, als Hollmann entwickelt hat. *W. H.*

F. A. H. Schreinemakers. Mischkristalle in Systemen dreier Stoffe [2]). — Vf. diskutiert vom thermodynamischen Standpunkte aus mit Hilfe geometrischer Ableitung aus seinen bekannten räumlich-graphischen Darstellungen die Gleichgewichte zwischen ternären Schmelzen und binären oder ternären *Mischkristallen* (bzw. auch amorphen festen Lsgg.). In der vorliegenden Abhandlung werden nur die einfachsten Typen behandelt, nämlich diejenigen Fälle, in denen nur 2 der 3 Komponenten Mischkristalle, und zwar in kontinuierlicher Reihe bilden, wobei die Erstarrungskurve ein Maximum oder ein Minimum oder keines von beiden aufweisen kann. Als wichtige Folgerung ergibt sich u. a.: Die eutektische Erstarrungstemperatur zweier Körper wird durch Zusatz eines neuen Bestandteiles erniedrigt, wenn die Schmelze einen größeren Gehalt an dem neuen Bestandteil hat als das feste Konglomerat; im umgekehrten Falle wird sie erhöht. *A.*

William C. Geer. Kristallisation in Systemen mit 3 Komponenten [3]). — Vf. diskutiert an der Hand von Dreiecksdiagrammen die Abscheidung von reinen Komponenten oder Verbb. aus ternären Systemen. Die Resultate werden auf folgende Fälle angewandt: Kupferchlorid-Chlorkalium-Wasser; Magnesiumsulfat-Kaliumsulfat-Wasser; Eisenchlorid-Salzsäure-Wasser und Gold-Zinn-Cadmium. *W. H.*

W. Meyerhoffer. Über Darstellung von Salzen auf dem Wege der doppelten Umsetzung [4]). — Vf. empfiehlt, zur Deutung der von Witt und Ludwig [5]) bei der Darst. von $Ba(NO_2)_2$ beobachteten Vorgänge die bei reciproken Salzpaaren bestehenden Gesetzmäßigkeiten heranzuziehen. Die Wirkung des Überschusses an $NaNO_2$ erklärt sich dann, wenn man annimmt, daß das stabile Salzpaar entsteht, daß dieses sich aber in seinem Umwandlungsintervall befindet. *Ba.*

Otto N. Witt und Kurt Ludwig. Über die Darstellung von Baryumnitrit. Erwiderung an Herrn W. Meyerhoffer [6]). — Die Vff. betonen, daß sie nicht empirisch gearbeitet haben, sondern ihre Verbesserung der Darst.-Methode von $Ba(NO_2)_2$ durch Anwendung des Aussalzungsgesetzes im voraus abgeleitet haben. In den Ausführungen von Meyerhoffer sehen die Vff. keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der vorher festgestellten Tatsachen, welche nicht als Anhaltspunkt für die Richtung der Experimente dienen kann. *Ba.*

W. Meyerhoffer. Zur Theorie der reciproken Salzpaare. (Erwiderung an die Herren Witt und Ludwig [7]). — Vf. knüpft an einige Stellen aus den Arbeiten von Witt und Ludwig an. Er betont die

---

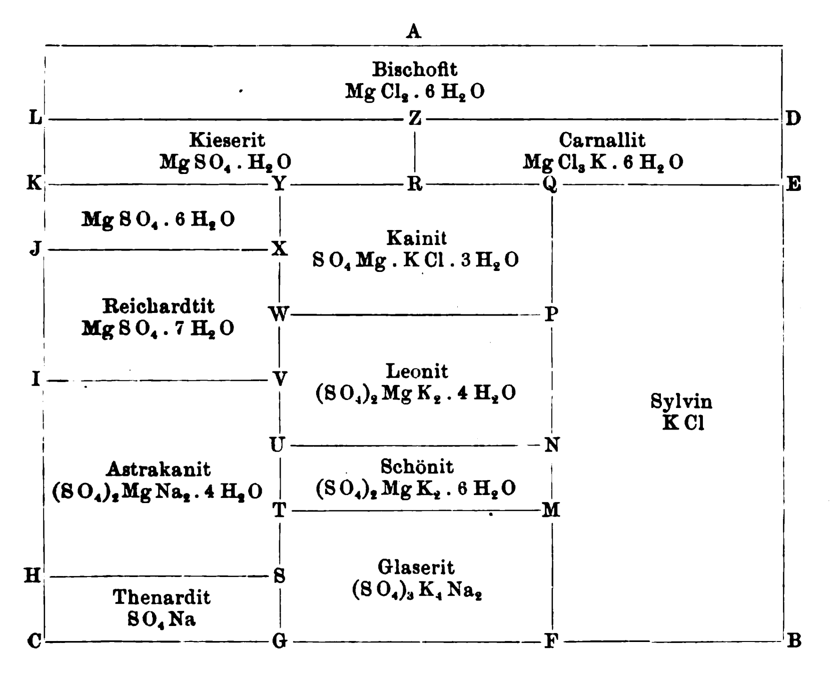
[1]) Ann. Phys. [4] 15, 1076—1077. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 169—199. — [3]) J. phys. Chemistry 8, 257—287. — [4]) Ber. 37, 261—265. — [5]) Ber. 36, 4384; JB. f. 1903, S. 378. — [6]) Ber. 37, 382—384. — [7]) Daselbst, S. 1116—1120.

Häufigkeit der Erscheinung, daß bei Berührung eines Salzpaares mit Wasser ein drittes, durch Umsetzung entstandenes Salz sich ausscheidet. Nach Witts Annahme einer aussalzenden Wirkung des $NaNO_2$ müßte die Lsg. ihre Zus. ändern, die Phasenregel fordert aber die Unveränderlichkeit der Lsg. Schließlich wendet sich Vf. gegen eine Bemerkung von Witt, welcher einen Widerspruch findet zwischen der Ausscheidung des dritten Salzes und der Lehre, daß nur das eine Salzpaar stabil, das andere labil ist. *Ba.*

J. H. van 't Hoff. Zur Bildung der natürlichen Salzlager[1]). — Nach allgemeinen theoretischen Erwägungen erörtert Vf. die Fragen: Welche Gesetze beherrschen das Auskristallisieren von Lsgg., die mehrere Substanzen (Salze) enthalten? In welcher Form, welcher Reihenfolge und welcher Menge treten die enthaltenen Substanzen auf? Welchen Einfluß hat darauf die Zus. der Lsg., die Temperatur, die Zeit und der Druck? Im speziellen Falle betreffend die Staßfurter Salze handelt es sich um wäss. Lsgg., dem Meerwasser in ihrer Zus. verwandt, die vor langen Zeiten eintrockneten und die in ihnen enthaltenen Substanzen Cl, Na, Mg, K, H_2SO_4, Ca, Borsäure usw. in mehr als 30 Formen zur Ausscheidung brachten. Was den Gang der Untersuchungen über diese Verhältnisse anlangt, so wurde derselbe vorgeschrieben durch folgende 3 grundlegenden Prinzipien: 1. Sättigungsverhältnisse, 2. Gang der Kristallisation bei Einengung bei gegebener Temperatur unter Fortnahme der sich ausscheidenden Prodd., 3. Successive Einführung der vereinfachten Darst. der Resultate bei der schrittweisen Anhäufung der Faktoren wie Zahl der Körper, Berücksichtigung von Temperatur, Zeit und Druck. Aus Gibbs Phasenregel läßt sich ableiten, daß bei gegebener Temperatur eine Lsg. eine konstante, d. i. von den Mengenverhältnissen unabhängige Zus. hat, sobald die Zahl der Bodenkörper eine bestimmte ist; für ein Salz ist dieselbe bekantlich eins, sind mehrere Salze vorhanden, dann fügt sich für jeden neuen Salzbestandteil die Notwendigkeit eines weiteren Bodenkörpers hinzu. Derartige Lsgg. nennt Vf. *konstante Lösungen.* Als Beispiel ist die Kombination ClNa und ClK gegeben. Wir haben dann 3 konstante Lsgg. bei 25° ClNa-Sättigung allein: 1000 H_2O, 111 NaCl; ClK-Sättigung allein: 1000 H_2O, 88 KCl; NaCl und ClK-Sättigung: 1000 H_2O, 89 NaCl, 39 KCl. Ferner wird das Kristallisationsprinzip mit ClNa und ClK an der Hand eines beigefügten Diagramms in graphischer Darst. erläutert. Was die ursprüngliche Aufgabe betrifft, wonach Cl, Na, Mg, K, H_2SO_4, Ca und Borsäure bei der Kristallisation zu berücksichtigen waren, so zerlegt Vf. diese Kristallisation in 2 Tle. und trennt die verhältnismäßig ll. Prodd. Cl, Na, Mg, K und H_2SO_4 von den wl. Naturformen des Ca und der Borsäure, wie Gips und Boracit. Diese Kristallisationsverhältnisse werden an der Hand graphischer Darstellungen klargelegt. Bei Inangriffnahme der ersteren Aufgabe empfiehlt es sich, mit den Sulfaten und Chloriden des Mg und K zu beginnen. Der vollständige Überblick über die Sättigungsverhältnisse bei einer gegebenen Temperatur (25°) erfordert dann die Kenntnis dreier Gruppen von konstanten Lsgg.: 1. Sättigung an einem Salze, 2. Sättigung an zwei Salzen,

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, S. 99—107.

3. Sättigung an drei Salzen. Die graphische Darstellung der ersten beiden Gruppen läßt sich noch in einer Ebene geben, doch ist bei Mitberücksichtigung der dritten Gruppe eine dritte Achse und somit ein räumliches Modell nötig. An untenstehendem Schema wird durch ein Beispiel die Anwendung des Prinzips erläutert. Zur Eintragung des in Betracht zu ziehenden Temperatureinflusses erscheint dem Vf. das so erhaltene Diagramm jedoch noch zu unbequem, weshalb er es durch eine rechtwinkelige Darst. ersetzt hat. Unter Beibehaltung der Berührungslinien und deren Schnittpunkte leistet das untenstehende Diagramm ungefähr dasselbe wie das oben erwähnte, indem durch die umstehende Tabelle jeder Punkt, jede konstante Lsg. der Zus. nach definiert wird. Der Temperatureinfluß zeigt sich in 3 Weisen: 1. Es treten an bestimmten Stellen, die immer innerhalb der Umrandung liegen (s. unten), bei bestimmten Temperaturen neue Mineralien auf: so in W bei 37° Langbeinit, in V bei 43° Loeweit und in S bei 46° Vanthoffit. 2. Bei bestimmten Temperaturen verschwinden einige Vorkommnisse, so bei 26° Schönit, bei 31° $MgSO_4 . 7 H_2O$, bei 35½° $MgSO_4 . 6 H_2O$, bei 59° Astrakanit, bei 61½° Leonit und bei 83° Kainit. 3. Es verschieben sich die Grenzlinien und werden neue Mineralkombinationen möglich bei feststellbaren Temperaturen. — Der Einfluß des Druckes beschränkt sich darauf, die Temperaturen in geringen Grenzen zu verschieben, bei den möglichen 200 atm. nur etwa um 2°. Es können also obige Temperaturangaben zur Feststellung von Temperaturen bei der ehemaligen Salzlagerbildung benutzt werden. Zum Schluß ist eine Anwendung erörtert, die sich unter Würdigung dieser Verhältnisse auf künstliche Mineralbildung bezieht.



	Sättigung an Chlornatrium und	auf 1000 Mol. H_2O in Mol.				
		Na_2Cl_2	K_2Cl_2	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O	. . . .	55½	—	—	—	—
A	$MgCl_2 . 6H_2O$	2½	—	103	—	—
B	KCl	44½	19½	—	—	—
C	Na_2SO_4	51	—	—	—	12½
D	$MgCl_2 . 6H_2O$, Carnallit	1	½	103½	—	—
E	KCl, Carnallit	2	5½	70½	—	—
F	KCl, Glaserit	44	20	—	—	4½
G	Na_2SO_4, Glaserit	44	10½	—	—	14½
H	Na_2SO_4, Astrakanit	46	—	—	16½	3
I	$MgSO_4 . 7H_2O$, Astrakanit . . .	26	—	7	34	—
J	$MgSO_4 . 7H_2O$, $MgSO_4 . 6H_2O$.	4	—	67½	12	—
K	$MgSO_4 . 6H_2O$, Kieserit	2½	—	79	9½	—
L	Kieserit, $MgCl_2 . 6H_2O$	1	—	102	5	—
M	KCl, Glaserit, Schönit	23	14	21½	14	—
N	KCl, Schönit, Leonit	19½	14½	25½	14½	—
P	KCl, Leonit, Kainit	9½	9½	47	14½	—
Q	KCl, Kainit, Carnallit	2½	6	68	5	—
R	Carnallit, Kainit, Kieserit	½	1	85½	8	—
S	Na_2SO_4, Glaserit, Astrakanit . .	26	8	16	—	22
T	Glaserit, Astrakanit, Schönit . .	27½	10½	16½	18½	—
U	Leonit, Astrakanit, Schönit . . .	22	10½	23	19	—
V	Leonit, Astrakanit, $MgSO_4 . 7H_2O$	10½	7½	42	19	—
W	Leonit, Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$.	9	7½	45	19½	—
X	$MgSO_4 . 6H_2O$, Kainit, $MgSO_4 . 7H_2O$	3½	4	65½	13	—
Y	$MgSO_4 . 6H_2O$, Kainit, Kieserit .	1½	2	77	10	—
Z	Carnallit, $MgCl_2 . 6H_2O$, Kieserit	0	½	100	5	—

Bsch.

J. H. van 't Hoff, U. Grassi und R. B. Denison. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIV. Die Maximaltension der konstanten Lösungen bei 83° [1]). — Bei 83° hört das Auftreten von Kainit auf, und es sind dann neben NaCl zu berücksichtigen: Sylvin KCl, Carnallit $MgCl_3K . 6H_2O$, Bischofit $MgCl_2 . 6H_2O$, Kieserit $MgSO_4 . H_2O$, Loeweit $Mg_2Na_4(SO_4)_4 . 5H_2O$, Vanthoffit $MgNa_6(SO_4)_4$, Thenardit Na_2SO_4, Glaserit $(K, Na)_2SO_4$ und Langbeinit $Mg_2K_2(SO_4)_3$. Das nach orientierenden Versuchen aufgestellte Schema über das Nebeneinandervorkommen dieser Mineralien wurde durch Tensionsbestimmungen der an 2 bis 4 Salzen gleichzeitig gesättigten Lsgg. bei 83° im Bremer-Froweinschen Tensimeter mit Hg als Sperrfl. durchweg bestätigt. Jede neue Sättigung vermindert die Tension. Am Kristallisationsendpunkt finden sich — bei der kleinsten Tension — neben NaCl: Bischofit, Kieserit und Carnallit. *A.*

J. H. van 't Hoff, H. Sachs und O. Blach. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXV. Die Zusammensetzung der konstanten Lösungen bei 83° [2]). — Die bei 83° möglichen Lsgg. von konstanter Zus., welche den Kristallisationsgang beherrschen, und deren Tension früher bestimmt wurde, werden nunmehr ihrer Zus. nach untersucht. Daß wirklich Sättigung an den jeweiligen Bodenkörpern vorlag, wurde auf verschiedenen Wegen ge-

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 518—521; vgl. wegen der früheren Arbeiten JB. f. 1903, S. 208. — [2]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 576—586.

prüft. Die Resultate der Analysen sind einzeln, tabellarisch und in graphischer Darst. wiedergegeben. Am Kristallisationsendpunkt kommen auf 1000 Mol H_2O rund 116 $MgCl_2$, 1 Na_2Cl_2, 2 K_2Cl_2, 1 $MgSO_4$. *A.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVI. Die Mineralkombinationen (Paragenesen) von 25 bis 83°[1]). — Durch tensimetrische (vereinzelt auch dilatometrische) Bestimmungen wurden die *Umwandlungstemperaturen* ermittelt, bei denen neue *Paragenesen* auftreten und alte verschwinden; im Sinne der Phasenregel sind das die Temperaturen, bei denen in konstanten Lsgg. ein neuer Bodenkörper hinzutritt. Ergebnisse: 1. Schönit $[(SO_4)_2MgK_2 . 6H_2O]$ ⟶ Leonit $[(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O]$ neben NaCl und KCl bei 25,5°, neben NaCl, Astrakanit und Glaserit bei 26°. 2. $MgSO_4 . 7H_2O$ (Reichardtit) ⟶ $MgSO_4 . 6H_2O$ neben NaCl und Kainit bei 27°, neben NaCl und Leonit bei 27,5°, neben NaCl und Astrakanit bei 31°. 3. $MgSO_4 . 6H_2O$ ⟶ $MgSO_4 . H_2O$ (Kieserit) neben NaCl und Kainit bei 31,5°, neben NaCl und Leonit bei 32°, neben NaCl und Astrakanit bei 34,5°. 4. Leonit + Kieserit ⟶ Langbeinit $[(SO_4)_3Mg_2K_2]$ neben NaCl und Kainit bei 37°, neben NaCl und Astrakanit bei 37,5°. 5. $(SO_4)_2MgNa_2 . 4H_2O$ (Astrakanit) ⟶ $(SO_4)_4 . Mg_2Na_4 . 5H_2O$ (Loeweit) neben NaCl, Kieserit und Langbeinit bei 43°. 6. Na_2SO_4 + Astrakanit ⟶ $(SO_4)_4MgNa_6$ (Vanthoffit) neben NaCl und Glaserit bei 46°. 7. Zwischen 47 und 55° finden nur einige genau bestimmte Änderungen der Paragenese statt. 8. Fortfallen von Astrakanit (⟶ Loeweit) bei 56,5° neben Leonit, bei 59,5° neben Glaserit, bei 60° gänzlich. 9. Fortfallen von Leonit (⟶ Langbeinit + Glaserit) bei 60,5° neben KCl, bei 61,5° gänzlich. 10. Fortfallen von Kainit (⟶ KCl + Kieserit) bei 72° neben Carnallit, bei 83° gänzlich. Übersichtlicher ergeben sich die Verhältnisse aus den schematischen Diagrammen. *A.*

J. H. van 't Hoff. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVII. Kaliumpentacalciumsulfat und eine dem Kaliborit verwandte Doppelverbindung[2]). — Im weiteren Verfolg der Arbeit, die sich nunmehr wesentlich auf die Kalksalze und Borate beschränkt, wurden zwei neue Verbb. erhalten. *Kaliumpentacalciumsulfat*, $K_2Ca_5(SO_4)_6H_2O$, wird durch mehrtägige Behandlung von präzipitiertem Gips mit 5%iger Kaliumsulfatlsg. bei 100° gewonnen. Wohlausgebildete Kristalle, dem Gips ähnlich, die sich in Berührung mit W. allmählich in Gips verwandeln; ganz verschieden von *Syngenit*, $CaK_2(SO_4)_2H_2O$. In einer Lsg. 1000 H_2O, 5,6 K_2SO_4 ist das neue Salz bei 83° beständig, und auch Syngenit wandelt sich unter diesen Umständen darin um. *Kaliummagnesiumborat*, $2K_2O\,2MgO\,11B_2O_3\,20H_2O$, aus amorphem *Pinnoit*, $(MgB_2O_4 . 3H_2O)_1$ kalt gesättigter KCl-Lsg. und Borsäure bei 40° dargestellt. Deutliche Rhomben, in wenig W. l. Die Zus. steht in entfernter Beziehung zu der des Kaliborits: $K_2O\,4MgO\,11B_2O_3\,18H_2O$. *A.*

J. H. van 't Hoff und G. L. Voerman. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXVIII. Die

---

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 659—670. — [2]) Daselbst, S. 935—937.

Identität von Mamanit und Polyhalit[1]). — Das von Goebel unter dem Namen *Mamanit* 1866 beschriebene Mineral sollte die Zus. $Ca_3K_2Mg_2(SO_4)_6 . 3H_2O$ haben, während *Polyhalit* der Formel $Ca_2K_2Mg(SO_4)_4 . 2H_2O$ entspricht. Neue Analysen von Mamanit ergaben etwas abweichende Resultate. Alle Versuche zur Darst. unter den voraussichtlich günstigsten Bedingungen blieben erfolglos. In Lsgg., in denen man eine Zers. von Mamanit zu Polyhalit hätte erwarten müssen, hielt jener sich unverändert. Schließlich bewies die Analyse einer möglichst tadellosen Probe die Identität mit Polyhalit. Die früheren Abweichungen waren durch Beimengung von Ganggestein bedingt. *A.*

J. H. van 't Hoff und W. Meyerhoffer. Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen. XXXIX. Bildungstemperaturen unterhalb 25°[2]). — Die Entwässerungstemperatur 32,4° von Glaubersalz zu *Thenardit* (Na_2SO_4) wird durch die begleitenden Salzvorkommnisse herabgedrückt; in Beckmanns Gefrierapp. wurde sie je nach der Anwesenheit anderer Salze zu 17,9 bis 13,7° bestimmt. Die Umwandlung von $MgSO_4 . 7H_2O$ zu $MgSO_4 . 6H_2O$ findet bei Ggw. der anderen Salze bei 13° statt, diejenige zu *Kieserit* ($MgSO_4 . H_2O$) schätzungsweise bei 18°. Beim Fortfallen von *Leonit* [$(SO_4)_2MgK_2 . 4H_2O$] treten ganz eigentümliche Verhältnisse auf, unterhalb 18° ist er nicht mehr beständig. *Astrakanit* [$(SO_4)_2MgNa . 4H_2O$] fällt in Ggw. der anderen Salze unterhalb 4,5° fort. Durch das Fortfallen mehrerer Mineralien gestalten sich die im Diagramm wiedergegebenen paragenetischen Verhältnisse bei 4,5° sehr einfach. *A.*

B. Goßner. Kaliumsulfat, Natriumsulfat, Glaserit[3]). — Entgegen Retgers[4]), der den *Glaserit* als Doppelsalz von der Formel $(SO_4)_2K_3Na$ betrachtet hatte, hielt ihn van 't Hoff[5]) für eine isomorphe Mischung einer in reinem Zustande nicht näher untersuchten hexagonalen Modifikation der beiden Komponenten. Seine Zus. soll je nach der Art der Lsg., aus der er gewonnen wird, bedeutend schwanken, von 62 bis 78 Proz. K_2SO_4. Vf. kann diese Angaben nicht bestätigen. Er erhielt aus den verschiedensten Lsgg., bis zum Verhältnis $2Na_2SO_4 : 1K_2SO_4$ und bei Temperaturen zwischen 30 und 60° stets ein und dasselbe Doppelsalz von der Zus. $(SO_4)_2K_3Na$. Die größte Abweichung war 58,3 Proz. SO_4 und 33,2 Proz. K statt 57,8 Proz. SO_4 und 35,2 Proz. K. Auch die D. der Kristalle, die nach der Schwebemethode mit der Mohr-Westphalschen Wage unter Verwendung von Methylenjodid + Toluol als Schwebefl. bestimmt wurde, war in allen Fällen bis auf 0,002 konstant, und zwar bis zum Verhältnis $3Na_2SO_4 : 1K_2SO_4$ in der Lsg. Auch beim entsprechenden Chromat scheiden sich stets identische Kristalle von der Zus. $(CrO_4)_2K_3Na$ ab. Eine isomorphe Mischungsreihe kann also in beiden Fällen nicht vorliegen. Die eingehende kristallographische Untersuchung beider Salze sprach ebenfalls für dies Ergebnis. *A.*

P. A. Meerburg. Das System KJO_3, HJO_3 und Wasser bei 30°[6]). — Die bei 30° gesättigten Lsgg. der beiden einzelnen Stoffe enthalten

[1]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 984—986. — [2]) Daselbst, S. 1418—1421. — [3]) Zeitschr. Krist. 39, 155—169. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 6, 205; JB. f. 1890, S. 21. — [5]) Berl. Akad. Ber. 18, 359; JB. f. 1903, S. 64. — [6]) Chem. Weekblad 1, 474—479; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1362.

9,51 Proz. KJO_3 bzw. 76,70 Proz. HJO_3. In gemischten Lsgg. können als Bodenkörper noch auftreten die Verbb. $KJO_3 . HJO_3$ und $KJO_3 . 2HJO_3$. Nur das erstere Doppelsalz ist gegen W. bei 30° beständig, das andere befindet sich in seinem Umwandlungsintervall und kristallisiert nur dann rein aus, wenn die Lsg. HJO_3 im Überschuß enthält. Die Verhältnisse, die sich bei Zimmertemperatur nur wenig gegenüber 30° unterscheiden, werden in einem Dreiecksdiagramm dargestellt. *A.*

H. W. Foote. Die Löslichkeit der Nitrate und Chloride von Kalium und Baryum [1]). — Nach der Löslichkeitsmethode wurde die Existenz des von Wallbridge [2]) beschriebenen Doppelsalzes $2KNO_3 . Ba(NO_3)_2$ nachgeprüft. In der Tat ergab sich ein Bodenkörper von entsprechender konstanter Zus. für Lsgg. von etwa 15 bis 27 Proz. KNO_3 und 2 bis 6 Proz. $Ba(NO_3)_2$, während bei Überschreitung dieser Grenzen die Zus. der Bodenkörper wechselte, dagegen die der Lsg. konstant blieb. Das Doppelsalz kann daher aus W. nicht umkristallisiert werden. Ein Doppelsalz von KCl und $BaCl_2$ existiert nicht. Demgemäß ist die Löslichkeit von Gemischen beider Salze über das ganze Gebiet konstant. *A.*

F. K. Cameron und J. F. Breazeale. Calciumsulfat in wässerigen Lösungen von Kalium- und Natriumsulfat [3]). — Vff. bestimmten bei 25° die Löslichkeit von *Gips* in wäss. K_2SO_4-Lsgg. steigender Konz. Bei einem Gehalte der Lsg. von 32,47 g K_2SO_4 und 1,582 g $CaSO_4$ zeigt die Kurve $CaSO_4 : K_2SO_4$ in der Lsg. einen scharfen Knick, weil hier die Abscheidung des Doppelsalzes *Syngenit* $CaK_2(SO_4)_2 . H_2O$ beginnt. Bis zu diesem Tripelpunkt ist Gips Bodenkörper, nachher Syngenit. Eine genau übereinstimmende Kurve wurde erhalten, wenn man von Syngenit ausging, da dieser sich in Lsgg., die weniger als 32 g K_2SO_4 im l enthalten, zu Gips zers. Die Zahlen weichen von den von van 't Hoff und Wilson [4]) bestimmten etwas ab. Die Löslichkeit von Gips in Lsgg. von Na_2SO_4 zeigt nur den ersten Zweig der Kurve, da ein Doppelsalz als Bodenkörper nicht auftritt. Anfänglich sinkt die Löslichkeit infolge der Zurückdrängung der Dissoziation durch das gleichionige Salz; ob das nachfolgende schwache Ansteigen durch Bildung eines Doppelsalzes in der Lsg. bedingt ist, bleibt dahingestellt. *A.*

F. Willy Hinrichsen und Eugen Sachsel. Über die Bildungs- und Löslichkeitsverhältnisse der Doppelchloride des Eisens und der Alkalimetalle [5]). — Zur Untersuchung der Doppelsalzbildung diente die Löslichkeits- und die dilatometrische Methode. Zwischen $FeCl_3$ und $NaCl$ konnte bei Temperaturen von 0 bis 60° kein Doppelsalz nachgewiesen werden. Mit KCl entsteht oberhalb des Umwandlungspunktes (22 bis 22,5°) das Doppelsalz $FeCl_3 . 2KCl . H_2O$. Ist KCl im Überschuß vorhanden, so treten Mischkristalle auf. Mit $CsCl$ sind bei 21° 2 Doppelsalze beständig, $FeCl_3 . 3CsCl . H_2O$ und $FeCl_3 . 2CsCl . H_2O$, ersteres bei Überschuß von $CsCl$, letzteres bei Überschuß von $FeCl_3$. Die Bildungstemperatur für das letztere liegt zwischen 39,5 und 39,8°. Die Tendenz zur Doppelsalzbildung mit $FeCl_3$ nimmt also von Na über

---

[1]) Amer. Chem. J. 32, 251—253. — [2]) Daselbst 30, 154; JB. f. 1903, S. 545. — [3]) J. phys. Chemistry 8, 335—340. — [4]) Berl. Akad. Ber. 1900, S. 1142. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 81—99.

K zum Cs zu. Anhangsweise wird die Löslichkeitskurve für reines *Cäsiumchlorid* in W. mitgeteilt. *A.*

P. A. Meerburg. Bestimmungen in dem System: $CuCl_2$, NH_4Cl und H_2O [1]). — Bei 30° enthält eine gesättigte Lsg. von NH_4Cl 29,5 Proz., eine solche von $CuCl_2 . 2H_2O$ 43,95 Proz. In gemischten Lsgg. tritt außerdem nur noch ein Bodenkörper auf, nämlich das *Doppelsalz* $CuCl_2 . 2NH_4Cl . 2H_2O$. Dagegen existiert weder das Doppelsalz $CuCl_2 . NH_4Cl . 2H_2O$, noch Hydrate des erstgenannten Doppelsalzes mit 1 und $4H_2O$, die sich in der Literatur angegeben finden. Das Dreiecksdiagramm zeigt nur 3 Löslichkeitskurven, die sich in 2 Quadrupelpunkten schneiden. Ebenso zeigt das Diagramm, welches die Gleichgewichte zwischen Lsg. und Doppelsalz für verschiedene Temperaturen wiedergibt, nur 2 Kurven, Eiskurve und Bihydratkurve, die sich bei —11° im kryohydratischen Punkte schneiden. *A.*

H. W. Foote und H. S. Bristol. Die Löslichkeit der Chloride von Baryum und Quecksilber [2]). — Nach der Löslichkeitsmethode wurde die Existenz von *Doppelsalzen zwischen* $BaCl_2$ *und* $HgCl_2$ aufgesucht. Bei 25° kristallisierte kein Doppelsalz, und die Lsgg. mit Gemisch der beiden Salze als Bodenkörper hatten konstante Zus. Da aber beide Chloride in größerem Betrage gelöst sind, als ihrer eigenen Löslichkeit entspricht, müssen komplexe Salze in der Lsg. vorhanden sein. Um deren Existenzgrenzen in kristallisiertem Zustande zu finden, wurden dilatometrische Versuche gemacht. Bei 17,3° zeigte sich ein Umwandlungspunkt; unterhalb dieser Temperatur muß ein Doppelsalz beständig sein. Dies wurde durch Löslichkeitsversuche bei 10° bestätigt. Das Doppelsalz hat die Zus. $BaCl_2 . 3HgCl_2 . 6H_2O$. Die von Bonsdorf [3]) beschriebene Verb. $BaCl_2 . 2HgCl_2 . 2H_2O$ konnte unter den gegebenen Bedingungen nicht erhalten werden. *A.*

Jan von Zawidzki. Gleichgewichte im System $NH_4NO_3 + AgNO_3$ [4]). — Nach der thermometrischen Methode bestimmte Vf. an einer großen Reihe von Gemischen der beiden isodimorphen Nitrate die Erstarrungstemperaturen, eutektischen Linien und Umwandlungstemperaturen. Reines *Ammoniumnitrat* schmilzt bei 168°; bei 125° wandelt sich die reguläre Modifikation in die rhomboëdrische, bei 85,4° diese in die α-rhombische, bei 35,0° diese in die β-rhombische um. Reines *Silbernitrat* schmilzt bei 208,8° und wandelt sich bei 159,6° aus der rhomboëdrischen in die rhombische Modifikation um. Die Umwandlungstemperaturen werden durch Beimengung des anderen Salzes nicht geändert, daher kann es keine *Mischkristalle* geben, wie Retgers [5]) glaubte. Dagegen bestätigte sich die Existenz eines *Doppelsalzes* $NH_4NO_3 . AgNO_3$. Die Erstarrungskurve der Gemische sinkt, von reinem NH_4NO_3 ausgehend, linear, erleidet eine kleine Richtungsänderung bei 125° (Umwandlung in die rhomboëdrische Form) und erreicht einen eutektischen Punkt bei 101,5°; von dort steigt die Doppelsalzkurve bis 109,6°, wo sie von der Erstarrungslinie des $AgNO_3$ geschnitten wird. Der Übergang des rhombischen in rhomboëdrisches $AgNO_3$

[1]) Chem. Weekblad **1**, 551—559; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1362. — [2]) Amer. Chem. J. **32**, 246—251. — [3]) Pogg. Ann. **17**, 130 (1829). — [4]) Zeitschrift physik. Chem. **47**, 721—728. — [5]) Daselbst **4**, 593; JB. f. 1889, S. 13.

bewirkt keine merkliche Richtungsänderung. Das graphische Bild zeigt sämtliche Existenzfelder. *A.*

W. Meyerhoffer. Über kongruente und inkongruente Schmelzen bei Doppelsalzen [1]). — Faßt man die Hydrate als Doppelsalze auf, so geben sie gute Beispiele ab für die vom Vf. früher [2]) aufgestellten Begriffe der *kongruenten und inkongruenten Schmelzen.* Für Glaubersalz ist 32,38° der inkongruente Smp. (die Schmelze enthält mehr W., als der Formel der Doppelverb. entspricht), dagegen ist der kryohydratische Punkt der kongruente Smp.; denn man kann diese Schmelze aus den beiden Bodenkörpern herstellen. Bei Hydraten, die ohne Zers. schm., kommen, wie bei entsprechenden Doppelsalzen, 3 kongruente Schmelzen vor, z. B. bei $CaCl_2 . 6 H_2O$: 30,2° Smp. des Hydrats; — 55° kryohydratischer Punkt; 29,2° Smp. von $CaCl_2 . 6 H_2O + CaCl_2 . 4 H_2O\,\beta$. Ähnlich kann man auch die Verhältnisse bei Legierungen betrachten. Salzhydrate müssen unter Umständen auch als tetragene Doppelsalze aufgefaßt werden, wenn nämlich bei Temperaturerhöhung das W. chemisch auf das mit ihm verbundene Salz zu wirken beginnt. *A.*

R. Kremann. Über das Schmelzen dissoziierender Stoffe und deren Dissoziationsgrad in der Schmelze [3]). — Der Grad der Abflachung des Maximums der Schmelzkurve von zwei eine Verb. liefernden Komponenten hängt von dem Grade des inneren Zerfalles dieser Verb. in der Schmelze ab. Es hat dies seinen Grund in der Gleichgewichtsverschiebung, die durch Zusatz einer Komponente zu der dissoziierenden Verb. vor sich geht. Man kann aus dieser Gleichgewichtsverschiebung den Gang der Schmelzkurven für eine Reihe von Dissoziationsgraden bestimmen, wenn man den Wert der mol. Smp.-Erniedrigung in der reinen, undissoziierten Verb. kennt. Es wird gezeigt, daß man diesen Wert durch Zusatz indifferenter Stoffe erfahren könnte, wenn diese nicht als Lösungsmittel wirkten, welche die Verb. weitergehend dissoziierten. Anscheinend steigt deren dissoziierende Kraft mit der D. C. Der einzige Weg zur Ermittelung der mol. Smp.-Erniedrigung der undissoziierten Verb. ist die Ableitung aus der mol. *Schmelzwärme.* Diese wurde von den als Beispiel gewählten Verbb.: Phenol-Anilin, Phenol-Pikrinsäure und Nitrosodimethylanilin-Anilin bestimmt. Durch Vergleich der experimentell gefundenen Schmelzkurve zwischen reiner Verb. und einer ihrer Komponenten mit den theoretisch berechneten ermittelt Vf. den *Dissoziationsgrad* der genannten 3 Verbindungen zu 20 Proz., 27 Proz. und 15 Proz. *A.*

R. Kremann. Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. I. [4]) — Durch Aufnahme von Schmelzdiagrammen zwischen Naphtalin oder Anilin einerseits, Nitroderivaten des Benzols, Toluols und Phenols andererseits wird gezeigt, daß mit steigender Anzahl der Nitrogruppen im allgemeinen die Neigung zur Bildung sog. additioneller Verbb. zunimmt. Die Verbb. der Trinitroderivate mit Naphtalin oder Anilin sind beständiger als die der Dinitroderivate, während die Mononitroderivate keine Verb. geben (aus-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 109—112. — [2]) Daselbst **38**, 307 (1901). — [3]) Wien. Akad. Ber. **113**, 809—863. — [4]) Daselbst, S. 865—904.

nahmsweise auch Dinitrotoluol mit Anilin nicht). Am Gleichgewicht Naphtalin-Dinitrobenzol wird der interessante Fall beobachtet, daß der einer Verb. beider Stoffe zukommende Teil der Schmelzkurve annähernd durch eine Gerade gegeben ist („pseudoisomorphe Mischung"). Vf. schließt, daß die Neigung, zu einer Verb. zusammenzutreten, in erster Linie durch die Größe des Unterschiedes zwischen positivem und negativem Charakter gegeben sei, daß aber auch die Stellung der Substituenten von Einfluß sein dürfte. *A.*

R. Kremann. Über die additionellen Verbindungen des Nitrosodimethylanilins[1]). — Durch Aufnahme von Smp.-Diagrammen wurde gezeigt, daß Nitrosodimethylanilin (Nit.) mit folgenden Stoffen zu Verbb. zusammentritt: 2 Nit. + p-Toluidin; 2 Nit. + o-Toluidin; 1 Nit. + 3 m-Xylidin; 3 Nit. + 2 m-Xylidin; 3 Nit. + 2 β-Naphtylamin; 2 Nit. + Phenol. Die Verbb. sind in der Schmelze mehr oder weniger dissoziiert, wie aus der Abflachung der Maxima in den Schmelzkurven hervorgeht. Nitrosobenzol und Anilin bilden keine Verb., die Schmelzkurve zeigt nur einen eutektischen Punkt. Die Neigung zur Bildung additioneller Verbb. ist also nicht in der Nitrosogruppe begründet. *A.*

W. Borodowsky und A. D. Bogojawlensky. Gleichgewichtskurven im System: p-Dibrombenzol und p-Bromtoluol[2]). — Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der von Bogojawlensky schon früher begonnenen Untersuchung der Eigenschaften eines Gemisches von p-Dibrombenzol und p-Bromtoluol. Die auf Grund von experimentellen Daten errichteten Kurven vereinigen gewissermaßen 2 Typen von Schmelzpunktskurven: 1. für isomorphe Substanzen: Gemische von p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol, und 2. für Substanzen, welche ein eutektisches Gemisch bilden: umgekehrte Gemische von p-Dibrombenzol und p-Bromtoluol. Aus dem Verlauf der Smp.-Kurve ist ersichtlich, daß die von diesen Substanzen gebildeten Gemische ein Beispiel von unvollständigem Isodimorphismus oder von einseitiger Mischbarkeit zweier Kristallarten bilden. Durch Beimengung von p-Bromtoluol geht das p-Dibrombenzol aus seiner beständigen monosymmetrischen Form in die rhombische über und bildet isomorphe Kristalle. Das p-Bromtoluol erscheint dagegen nur in rhombischer Form und kann mit der monosymmetrischen Form des Dibrombenzols keine isomorphen Gemische bilden, sondern ein solches von bestimmter Zus., welches dem „eutektischen" analog ist. An Stelle von eutektischem Gemisch scheidet sich an der rechten Seite der Kurve, bei 36,8°, ein kristallisiertes Gemenge von der Zus. $2\,C_7H_7Br \cdot C_6H_4Br_2$ ab. Im linken Teile der Kurve scheiden sich isomorphe Kristallgemische ab. — Außer der Smp.-Kurve ist noch die Sdp.-Kurve und die Kurve für die Zus. des Dampfes von Gemischen dieser beiden Körper untersucht worden. Bei allen diesen Untersuchungen ist gefunden worden, daß man es hier mit einer neuen Art von Gleichgew. für binäre Kristallgemische zu tun hat. *Lw.*

---

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 905—923. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 559—566.

Chemisches Gleichgewicht. Massenwirkung.

Svante Arrhenius und Thorvald Madsen. Toxine und Antitoxine[1]). — Im Gegensatz zu P. Ehrlich behaupten Vff., daß alle Eigenschaften des Diphtheriegiftes sich erklären lassen, wenn man es als homogenes Gift auffaßt, das sich langsam nach den Gesetzen der monomolekularen Rkk. in einen atoxischen Körper, das *Toxoid*, verwandelt. Das Diphtheriegift und sein Toxoid reagieren in äquivalenten Mengen mit gleichen Mengen des Antitoxins, so daß sich aus 1 Mol. Toxin oder Toxoid und 1 Mol. Antitoxin 2 Moll. bilden, 1mal eines in beiden Fällen gleichartigen Körpers (*Titoxin*), das andere Mal eines in beiden Fällen nicht identischen Stoffes (*Toxinan*), herstammend vom Toxin und durch das Toxoid erzeugten *Toxoidan*. Wie das Antitoxin, sind auch diese Prodd. ungiftig. Die Gleichgewichtskonstante ist für beide Rkk., einerseits des Toxins, andererseits des Toxoids mit dem Antitoxin die nämliche. Vff. konnten keine Anhaltspunkte für die Ggw. von Protoxoiden gewinnen; auch liegt kein Grund mehr vor, an die Ggw. von Toxonen zu glauben. *A.*

Svante Arrhenius. Die Anwendung der physikalischen Chemie auf die serumtherapeutischen Fragen[2]). — Im Anschluß an die bekannten Untersuchungen des Vfs. über die Rk. zwischen *Toxin* und *Antitoxin* und der *Agglutininwirkung* auf Bakterien hat derselbe die analogen Erscheinungen bei den *Hämolysinen* zum Gegenstande seiner Studien gemacht. Die Bestandteile des Hämolysins, der Amboceptor und das Komplement, ergeben das Gleichgewicht: (Amboceptor)^{a} (Komplement) = *Konst.* (Hämolysin). Der Exponent ist gewöhnlich 1, kann aber auch $^{1}/_{3}$ oder $^{2}/_{3}$ betragen. . Die Hämolysine können durch gewisse Antikörper, die Antikomplemente, gehindert werden. Dieser Name stammt von Ehrlich, der annahm, daß die Antikörper nur das Komplement, aber nicht mehr den Amboceptor angreifen. Der Vf. steht aber auf dem Standpunkt, daß der Antikörper mit dem fertigen Hämolysin reagiert, also besser Antihämolysin heißen sollte. Die Rk. zwischen Hämolysinen und Antikörpern ist wegen der vielen Dissoziationsprodukte sehr kompliziert, folgt aber demselben Neutralisationsgesetz wie die anderen Körper mit ihren Antikörpern. *Hz.*

W. Nernst. Über die Anwendbarkeit der Gesetze des chemischen Gleichgewichts auf Gemische von Toxin und Antitoxin[3]). — Vf. wendet sich gegen die in der Arbeit von Arrhenius und Madsen[4]) vertretene Ansicht, das Massenwirkungsgesetz auf die Rkk. zwischen *Toxin* und *Antitoxin* anzuwenden. Es handele sich hier um organische labile Körper, bei denen Gleichgewichte sich relativ selten einstellen, noch dazu um kolloide Substanzen, zwischen denen reversible Rkk. in homogener Lsg. noch niemals beobachtet wären. Ferner habe man aus der Toxin-Antitoxinverb. das Toxin nicht wiedergewinnen können. Die Gleichgewichtsauffassung stände im Widerspruch mit der Immunitätslehre.

---

[1]) Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark, Nr. 4; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1420. — [2]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 860—865; vgl. auch Arbb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, XX, 559. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 377—380. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 7; JB f. 1903, S. 212.

Vf. führt die Versuche von E. von Dungern und H. Sachs[1]) an. Schließlich weist er Arrhenius und Madsen einen Fehler in der rechnerischen Behandlung des Massenwirkungsgesetzes nach. *Fu.*

Svante Arrhenius. Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte[2]). — In diesem Vortrage, der auf der Jahresversammlung der Bunsengesellschaft gehalten wurde, faßt Vf. seine und Madsens[3]) Arbeiten kurz zusammen. Er erwähnt, daß nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von Madsen das *Ricin* und *Antiricin* und das präzipitierende Lab und sein Gegenkörper Antilab sich ähnlich verhalten wie das früher untersuchte Tetanolysin und sein Antikörper. Ebenso sollen für die Aufnahme der Amboceptoren in die roten Blutkörperchen die Gesetze der Massenwirkung bestehen. Zum Schluß des Vortrages wendet Vf. sich gegen die Angriffe von Nernst[4]) und hält die von Sachs gefundene Rk. für eine Nebenrk., die bei genügend schnellem Arbeiten die Hauptrk. nicht stört. In der sich an den Vortrag anschließenden Diskussion vertreten Biltz und Zangger die Ansicht, das Verhalten der hier in Betracht kommenden Körper auf das der Kolloide im allgemeinen zurückführen zu können. Ehrlich hält seine Anschauung von der nicht einheitlichen Zus. der Gifte aufrecht und macht gegen Arrhenius geltend, daß die große Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Toxin und den als Antitoxine fungierenden Gewebsreceptoren eine große Verwandtschaft beider voraussetzte, ein Schluß, den Arrhenius als bindend nicht anerkennen will. Bredig formuliert seine Anschauungen dahin, daß gewisse einfache Formen eines scheinbaren Massenwirkungsgesetzes mit dem heterogenen und kolloidalen Zustande wohl verträglich sind. Nernt kann auch jetzt den Arrheniusschen Formeln nur den Wert von Interpolationsformeln zusprechen. *Fu.*

E. von Dungern. Bemerkungen zum Vortrage von Professor S. Arrhenius: Die Serumtherapie vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte[5]). — Durch seine Arbeit über das *Diphtheriegift*[6]) hat Vf. nachgewiesen, daß ein Gemisch von einer bestimmten Menge Diphtheriegift und einer konstanten Antiserummenge nicht immer gleich giftig wirkt, sondern daß das Endgemisch giftiger ist, wenn die Diphtheriebouillon in 2 Portionen dem Antiserum zugefügt wird, als bei einmaligem Zusatz. Am größten ist der Unterschied, wenn zwischen dem Zusatz der beiden Portionen eine Zeit von 24 Stunden liegt, doch ist er auch bei 2 Stunden schon sehr erheblich. Die Arrheniussche Auffassung, daß das Diphtheriegift einheitlich sei und reversibel mit dem Antitoxin reagiere, steht mit diesen Tatsachen im Widerspruch. Dem Einwand von seiten Arrhenius', daß es sich hier nur um langsam verlaufende Nebenrkk. handle, tritt Vf. entgegen. Von Sachs wurden am *Tetanolysin* die gleichen Resultate gefunden wie vom Vf. am Diphtheriegift. Die Nebenrkk. verlaufen mindestens ebenso schnell wie die (hypothetische) Hauptrk. von Arrhenius. *Fu.*

---

[1]) Vgl. auch die folgenden Referate. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 661—664. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 7—62; JB. f. 1903, S. 212. — [4]) Siehe das vorstehende Referat. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 783—785. — [6]) Deutsche mediz. Wochenschr. 1904, S. 275 u. 310.

Th. Madsen und L. Walbum. Toxine und Antitoxine des Ricins und Antiricins [1]). — Die an einem aktiv immunisierten Tiere beobachteten Schwankungen in der antiagglutinierenden Wirkung des *Antiricins* folgen den Gesetzen der anderen Antikörper. Die Verb. „*Ricin-Antiricin*" folgt in bezug auf ihre agglutinierenden Eigenschaften dem Gesetz von Guldberg-Waage:

$$\left(\frac{\textit{Ricin frei}}{\text{Vol.}}\right)\left(\frac{\textit{Antiricin frei}}{\text{Vol.}}\right) = k\left(\frac{\textit{Ricin-Antiricin}}{\text{Vol.}}\right)^2.$$

Die Verb. zeigt sich teilweise dissoziiert und deshalb wird mit Vermehrung des Antiricins das Ricin abnehmen, ohne jedoch jemals völlig zu verschwinden. Die Mischungen des *Ricins* mit relativ großen Mengen Antiricin rufen im Gegensatz zu reinem Ricin keine Nekrose hervor und die beobachtete Toxicität liegt unterhalb der berechneten. Dies beruht vielleicht darauf, daß die Reaktionsgeschwindigkeit durch erhöhte Konz. des Antiricins geschwächt wird. Eine physiologisch unwirksame Mischung des Ricin-Antiricins kann wieder in ihre Elemente gespalten werden und ist also dissoziierbar. Die Reaktionsabweichungen, welche früher Prototoxoïden zur Last gelegt wurden, finden doch vielleicht durch anderes als durch spezielle Modifikationen der Toxine ihre Erklärung. *Ba.*

Robert Muir und Carl H. Browning. Über die Verbindungsverhältnisse von Serumkomplementen und -komplementoiden [2]). — Die Arbeit, die kaum chemisches, sondern nur physiologisches Interesse hat, handelt von der Existenz von Komplementen und Komplementoiden im Serum und über ihre Vereinigung mit Antikomplementen, Receptoren und Immunkörpern. *Hz.*

A. Jouniaux. Über das Gesetz der Gleichgewichtsverschiebung durch Änderung des Druckes [3]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [4]). *Ba.*

Richard John Friswell. Untersuchungen über einige intramolekulare und ursprünglich reversible Umwandlungen, die sich über längere Zeitperioden erstrecken [5]). — Die Frage, ob chemische Vorgänge nur innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalles stattfinden, wurde im Lichte von W. R. Groves Experimenten [6]) und nach neuen Versuchen bei tiefen Temperaturen diskutiert, und es wurde gezeigt, daß in der Regel Rkk. durch Erhitzung beschleunigt werden, und daß ihr Verlauf weniger als ihre Prodd. untersucht wurden. — Vf. bezieht sich auf V. Meyers labiles H-Atom und diskutiert einige Resultate dieses Autors und von A. G. Green [7]). Es wird angegeben: 1. daß der labile Zustand nicht auf H beschränkt ist, 2. daß die Konstitution einer Verb. nur relativ ist, 3. daß die Konstitution einer Verb. von ihrer Umgebung abhängig ist. — Experimente über die nach langer Zeit ein-

---

[1]) Bull. Acad. roy. des sc. et des lettres de Danemark 1904, S. 81—103; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 606—607. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 1—19. — [3]) J. chim. phys. (Guye) **1**, 609—616. — [4]) JB. f. 1903, S. 217. — [5]) Chem. News **89**, 115. — [6]) Philosophical Transactions 1847, S. 1. — [7]) Daselbst 1885, S. 917; 1886, S. 746.

tretenden Veränderungen wurden beschrieben. Dieselben bekräftigen die angeführten Argumente in bezug auf successive Spaltung von Moll. von Anilinhydrochlorid und Aminoazobenzolhydrochlorid. *Ba.*

W. Nernst. Chemisches Gleichgewicht und Temperaturgefälle [1]). — Durch eine mathematische Ableitung zeigt der Vf., daß das chemische Gleichgewicht bei stark variierender Temperatur vom Temperaturgefälle abhängig ist. Denkt man sich einen Cylinder mit Wasserdampf gefüllt und an einem Ende auf 2000° erwärmt, während das andere gewöhnliche Temperatur behalten soll, so werden infolge der Diffusion gewisse Mengen von Knallgas, das bei den hohen Temperaturen entsteht, in die kälteren Zonen diffundieren, und im Gleichgewichtszustande werden besonders in den Teilen tieferer Temperatur merkliche Mengen Knallgas existieren. Durch die Diffusion wird also das System im stationären Zustande vom chemischen Gleichgewicht entfernt. Vf. prüft seine Gleichungen an dem System $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$. Da hier der thermische Effekt der Rk. und die Dissoziation bei den verschiedenen Temperaturen bekannt ist und der Diffusionskoëffizient und die absoluten Wärmeleitfähigkeitskoëffizienten der beiden Gase vom Vf. annähernd berechnet werden konnten, so sind alle Daten gegeben, um die Wärmeleitfähigkeit des Systems zu berechnen, die mit der früher experimentell bestimmten Leitfähigkeit gut übereinstimmt. Diese kann man also auch benutzen, um den Dissoziationsgrad eines Stoffes zu bestimmen. *Fu.*

W. Nernst. Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen [2]). — Für die Theorie von Devilles *heiß-kalter Röhre* stellt Vf. folgende Betrachtung an: Ist die Temperatur in dem heißen Teil der Röhre zu niedrig gewählt, so genügt die Durchströmungszeit nicht, um die Rk. bis zum Gleichgewicht zu führen; ist sie zu hoch, so wird die Rückbildung der Ausgangsstoffe während der Abkühlungsperiode merklich. Dazwischen liegt ein Temperaturoptimum, wo die dem Gleichgewicht entsprechende Menge von Rk.-Prodd. nahezu erreicht wird; nur in diesem Gebiet ist die thermodynamische Beziehung zwischen Temperatur und den beobachteten Gleichgewichtswerten erfüllt. Für die Bestimmung des Gleichgewichts $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ traf diese Bedingung beim Durchströmen durch elektrisch auf 1760 bzw. 1922° erhitzte Jr-Röhren zu. In Pt-Röhren bei 1538° wurde das Gleichgewicht bei weitem nicht erreicht, vielmehr war die gebildete NO-Menge der Langsamkeit des Durchströmens proportional; daraus berechnet sich die Reaktionsgeschwindigkeit und aus dem entgegengesetzten Versuche, unter Anwendung eines reichlich NO enthaltenden Luftstromes, in etwas komplizierterer Weise die Geschwindigkeit der inversen Rk. Der Quotient beider Geschwindigkeitskonstanten ergibt die Gleichgewichtskonstante. Endlich wurden die Gleichgewichte bei viel höheren Temperaturen aus älteren Versuchen von Bunsen berechnet, der die Bildung von NO bei der Explosion von Knallgas-Luft-Gemischen verschiedener Zus. beobachtet hatte. Die zugehörigen Temperaturen schätzte Vf. nach von Langen ausgeführten Bestimmungen der Druckverhältnisse bei Knallgasexplosionen. Bei den verschiedenen Temperaturen ergeben

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 904—915. — [2]) Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1904, S. 261—276.

sich nach genannten 3 Methoden folgende Werte für die Volumprozz. NO im Gleichgewicht:

T (absol.)	1811°	2033°	2195°	3200°
Vol.-Proz. NO	0,37	0,64	0,97	etwa 5

Die Abhängigkeit von der Temperatur entspricht van't Hoffs Formel.
A.

R. Nasini und F. Anderlini. Versuche mit der heiß-kalten Röhre im elektrischen Ofen [1]). — Zum Zwecke, die Verb. von Stickstoff mit Sauerstoff durch bloße Erhitzung des Gemenges und rasche Abkühlung herbeizuführen, wurde ein Luftstrom zwischen einer wassergekühlten Metallröhre und einer konzentrischen, in einem elektrisch erhitzten Kohlenrohr steckenden glasierten Porzellanröhre hindurchgesaugt. Trotzdem die Temperatur bis zum Schmelzen des Porzellans — für kurze Zeit bis auf 2000° — gesteigert wurde, gelang es in keinem Falle, in vorgelegtem alkalischen W. oder an den Röhren selbst auch nur Spuren von Stickstoffoxyden nachzuweisen. Vff. schließen, daß in diesem Falle die heiß-kalte Röhre nicht wie der elektrische Funke wirkt. (Indessen hat Nernst [2]) ungefähr gleichzeitig mit einer ähnlichen Versuchsanordnung die merkliche Bildung von NO schon gegen 1500° nachgewiesen.) In einer gleichen Röhre versuchten Vff. vergeblich, die Absorption von Argon durch Mg bei Temperaturen bis zu 2000° nachzuweisen. *A.*

Walther Löb. Pyrogene Reaktionen und Dissoziationsvorgänge [3]). — Chemische Rkk. sind nur möglich zwischen Stoffen mit freien Valenzen, daher sind im Augenblicke der Rk. alle beteiligten Stoffe „*ungesättigt*". Aus dem Verlauf mancher pyrogener Rkk., z. B. in dem vom Vf. angegebenen elektrischen Erhitzungsapp. läßt sich auf die Natur der vorübergehend existierenden Dissoziationsprodd. schließen. Bei der Erklärung *stereoisomerer* Umlagerungen ersetzt die Annahme einer vorübergehenden Dissoziation mit Vorteil die bisherigen Annahmen von freier oder behinderter Rotation innerhalb der Moll. *Ionen* reagieren nicht wegen ihrer elektrischen Ladung, sondern trotz derselben, aber weniger energisch als unelektrische Dissoziationsprodd. Nur sind die Konzentrationsverhältnisse bei den Ionen meist viel günstiger und erhöhen daher die Reaktionsgeschwindigkeit. Vom Standpunkt des Vfs. ist die *Valenz* eine Funktion der Versuchsbedingungen; alle sog. ungesättigten Verbb. sind unter den üblichen Bedingungen beständige Dissoziationsprodd. Endlich müssen auch die Abweichungen der „idealen" Gase von den einfachen Gasgesetzen als Folgen von Assoziations- und Dissoziationserscheinungen gedeutet werden. *A.*

O. Hahn. Nachtrag zu der Untersuchung des Gleichgewichts $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ [4]). — In seiner früheren Abhandlung über diesen Gegenstand [5]) hatte Vf. eine Formel für die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus der absoluten Temperatur abgeleitet. Er verbessert jetzt diese Formel, indem er statt der mittleren Molekularwärmen der Gase die wirklichen, der jeweiligen Temperatur ent-

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 535—539. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 504—508. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 735—738. — [5]) Daselbst **44**, 513; JB. f. 1903, S. 452.

sprechenden Molekularwärmen einführt, wie diese von Le Chatelier[1]) früher berechnet wurden. Die Anwendung der so abgeleiteten Formel

$$log\, K = -\frac{2226}{T} - 0{,}000\,3909\, T + 2{,}4506$$

ergibt etwas bessere Übereinstimmung mit den Beobachtungen. *A.*

A. T. Lincoln. Das ternäre System: Benzol, Essigsäure und Wasser[2]). — Vf. hatte früher[3]) gefunden, daß für das physikalische Gleichgew. zwischen Benzol, Alkohol und Wasser das Massenwirkungsgesetz gelte, während Waddel[4]) bei dem System Benzol, Essigsäure, Wasser Abweichungen von diesem Gesetze beobachtet hatte, und zwar bei höherer Temperatur ausgeprägtere Differenzen als bei niedriger Temperatur. Vf. studierte daher das letztere Gleichgew. nochmals mit allen Vorsichtsmaßregeln. Beobachtet wurde der Punkt eben beginnender Trübung, wenn zu dem Gemisch konstanter Mengen Essigsäure und wechselnder Mengen Benzol Wasser in kleinen Portionen — schließlich tropfenweise — zugegeben wurde. Der Beginn der Inhomogenität zeigte sich in verschiedener Weise, je nachdem Wasser oder Benzol im Überschuß vorhanden war; die Wasserabscheidung begann mit ganz schwacher, allmählich zunehmender Opalescenz, die Benzolabscheidung dagegen mit dem Erscheinen kleiner, klarer, auf der Oberfläche schwimmender Kügelchen. Daher beging Waddel einen Fehler, indem er durch das ganze Konzentrationsgebiet den Punkt gleichen Trübungsgrades als den Gleichgewichtspunkt ansah. Die vom Vf. bei 25 und 35° ausgeführten Messungen lassen sich durch die Massenwirkungsgleichung wiedergeben (x = ccm Benzol, y = ccm W., z = ccm Essigsäure) $x^{\alpha} . y^{\beta} = z^{\alpha+\beta}$ oder, da z konstant war: $x^{n} . y = C$ (wo $n = \alpha/\beta$ und C eine Konstante); oder: $n\, log\, x + log\, y = log\, C$. In der graphischen Darst. läßt sich also $log\, y$ als lineare Funktion von $log\, x$ veranschaulichen, jedoch für jede Temperatur in 2 zusammenstoßenden Geraden, entsprechend den 2 Reihen von Gleichgeww., die für 2 nicht mischbare Fll. und einen gelösten Stoff existieren. Die beiden Linienpaare für 25 und 35° sind parallel, also die Exponenten der Massenwirkungsgleichung von der Temperatur unabhängig. *A.*

L. W. Pissarjewsky. Zur Frage der Größe der Gleichgewichtskonstante einer und derselben Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln[5]). — Zur Beantwortung dieser Frage untersuchte der Vf. bis jetzt die Rk.: $2\,KCl + Hg_2SO_4 \rightleftarrows Hg_2Cl_2 + K_2SO_4$ in wäss. Lsg., in 20%igem A. und im 61,5%igem Glycerin. Zuerst bestimmte er die Größe π des Elementes:

$$Hg \frac{(Hg_2Cl_2,\ 0{,}01\ n\,.\,KCl)}{{}^1/_1\ KNO_3}\ {}^1/_1\ n\,.\,KNO_3\ \frac{(0{,}01\ n\,.\,K_2SO_4,\ Hg_2SO_4)}{{}^1/_1\ n\,.\,KNO_3} Hg$$

bei den Temperaturen 25° und 44,2° und berechnete daraus K nach der Formel $\pi = RT/2T\, ln\, K/\alpha$. Er gelangt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Konstante der oben erwähnten Rk. ist in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden groß. 2. Der Temperaturkoëffizient der elektro-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **1**, 456; JB. f. 1887, S. 217. — [2]) J. phys. Chemistry **8**, 248—256. — [3]) Daselbst **4**, 161. — [4]) Daselbst **3**, 233. — [5]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1070—1081.

motorischen Kraft (zwischen 25° bis 44,2°) ist bei diesem Element in wäss. Lsg. oder in 20%igem A. fast derselbe. In 61,5%igem Glycerin ist er 1,4 mal größer. 3. Die Erhöhung der Konstante durch Hinzufügung von A. oder Glycerin zur Lsg. beweist die Verringerung der Dissoziation der reagierenden Stoffe. 4. Aus Punkt 3, sowie daraus, daß die experimentell gefundene Konstante in diesen Lösungsmitteln nicht mit den theoretisch (nach der Nernstschen Regel) aus der Löslichkeit von KCl und K_2SO_4 in den angewandten Lösungsmitteln berechneten übereinstimmt, muß geschlossen werden, daß der Dissoziationsgrad dieser Substanzen in alkoh.-wäss. und glycerin-wäss. Lsgg. niedriger ist als in wässerigen. *Lw.*

K. Drucker. Messungen und Berechnungen von Gleichgewichten stark dissoziierter Säuren [1]). — Auf Grund einer kritischen Prüfung der Angaben über die *Beweglichkeit des H-Ions* kommt Vf. dazu, für 18° $u_H = 312$, für 25° $u_H = 338$ zu setzen. Mit Hilfe dieser Werte berechnete Leitfähigkeitsbestimmungen ergeben für *ααβ-Trichlorbuttersäure* schon von mäßigen Konzz. an gute Erfüllung des Verdünnungsgesetzes ($K = 0{,}18$), für *Dichloressigsäure* und *Trichloressigsäure* erst bei hohen Verdünnungen ($K = 0{,}051$ und $K = 0{,}2$ bis 0,4). Die vom Vf. früher [2]) für Pikrinsäure benutzte Methode, durch Verteilung zwischen 2 Lösungsmitteln den Dissoziationsgrad starker Elektrolyte zu bestimmen, ist leider in ihrer einfachen Form nur äußerst selten anwendbar, weil in dem nicht dissoziierenden Lösungsmittel meist Assoziation stattfindet und durch die Berücksichtigung eines zweiten Gleichgewichtszustandes eine neue Unbekannte dazukommt. Doch versucht Vf. in einer Anzahl von Fällen die Rechnung durchzuführen, wobei er zur Bestimmung des Assoziationsgrades in Bzl. Gefrierpunktsmessungen heranzieht. Für Trichloressigsäure und Trichlorbuttersäure ergaben sich so befriedigende Werte der Verteilungskoëffizienten und Komplexkonstanten. Für *schweflige Säure* berechnet sich aus früheren Verteilungsmessungen zwischen W. und Chlf. unter Annahme normalen Verhaltens in letzterem Lösungsmittel und ohne Rücksicht auf den Hydratationsgrad $K = 0{,}016$. An einer Reihe von Gemischen zweier starken Säuren wurden Verteilungs- bzw. Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt, um den Einfluß der Beimischung auf die Abweichung vom Verdünnungsgesetz zu studieren; doch waren hier die Ergebnisse zu unbestimmt, um sichere Schlüsse zu erlauben. *A.*

G. Chesneau. Über die scheinbare Schwächung einer schwachen Säure in Gegenwart eines Neutralsalzes dieser Säure [3]). — Vf. will sich bemühen, die bekannte Erscheinung der Abschwächung einer schwachen Säure durch gleichionige Salze nicht aus der Zurückdrängung der Dissoziation, sondern ohne Zuhilfenahme der Dissoziationstheorie zu erklären. Die Versuche, die er heranzieht, können jedoch nicht zur Stütze seiner Ansichten dienen, zumal dabei die Gleichgewichtszustände durch Geschwindigkeitsphänomene zum Teil überdeckt sind. *A.*

A. Hantzsch. Notiz über amphotere Elektrolyte und speziell über Kakodylsäure [4]). — Hantzsch hatte als charakteristisch für

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 563—589. — [2]) Daselbst **46**, 827; JB. f. 1903, S. 216. — [3]) Compt. rend. **138**, 968—970. — [4]) Ber. **37**, 1076—1084.

Pseudosäuren erkannt, daß dieselben trotz ihrer Schwäche in ihren Alkalisalzen nicht hydrolysiert sind. Das gleiche Charakteristikum glaubt nun v. Zawidzki für die amphoteren Elektrolyte beanspruchen zu müssen, weil er fand, daß die Alkalisalze der von ihm als amphoter erkannten *Kakodylsäure* keine Hydrolyse zeigen. Vf. zeigt, daß die Beweisführung v. Zawidzkis auf einem Irrtum beruht, und weist durch die Äthylacetatmethode positiv nach, daß die Kakodylate in normaler, aus theoretischen Gründen zu erwartender Weise hydrolysiert sind. Es wird dann noch aus Leitfähigkeitsversuchen der Schluß gezogen, daß die Kakodylsäure eine sehr schwache Tendenz hat, zweibasisches Salz zu liefern. Aus der Zus. der festen Salze, welche die Kakodylsäure als Base bildet, ist zu schließen, daß der Übergang des Anions der Kakodylsäure in das Kation von chemischer Veränderung begleitet ist. Die salzsaure Kakodylsäure ist abnorm wenig hydrolysiert, wie der Vergleich mit salzsaurem Dimethylpyron lehrt; die Kakodylsäure verhält sich demnach ähnlich einem polyvalenten Alkohol, und ihre Salze erscheinen gewissermaßen als Ester. Die Kakodylsäure besitzt als Base in wäss. Lsg. einen abnormen Temperaturkoëffizienten und scheint demnach intramolekularen Veränderungen zu unterliegen. *Ba.*

J. von Zawidzki. Zur Theorie der Pseudosäuren[1]. — Nach Hantzsch besteht bei Pseudosäuren einerseits ein Gleichgewicht der Pseudosäure mit echter Säure, andererseits eine Spaltung dieser letzteren in die Ionen, also: R_1H (Pseudosäure) $z \rightleftarrows R_2H$ (Säure) $y \rightleftarrows \bar{R}_2 + \dot{H}$ (Ionen) x (wo x, y, z die Konzz. bedeuten). Das Massenwirkungsgesetz gibt für die beiden Gleichgewichte: $x^2 : y = k_1$ (eigentliche Dissoziationskonstante), $y : z = k_2$ (Konstante der Isomerisation). Die Leitfähigkeitsmethode gibt: $x^2 : (z + y) = k_e$ (scheinbare Dissoziationskonstante). Auf Grundlage dieser 3 Gleichungen und unter intermediärer Benutzung einer Konstanten, welche die Gleichung der Hydrolyse des Na-Salzes liefert, werden die Konstanten kombiniert zu der Gleichung: $k_2 = k_e : (k_1 - k_e)$. *Ba.*

Hugo Kauffmann. Zur Theorie der Pseudosäuren[2]. — Entgegen Hantzsch beweist Vf. durch rechnerische Ableitung aus dem Massenwirkungsgesetz, daß, gleichgültig, ob ein Stoff sich als *Pseudosäure* oder als wahre Säure verhält, die *Hydrolyse* stets die normale sein muß. Ebenso muß auch für freie Pseudosäuren eine Dissoziationskonstante sich ermitteln lassen, d. h. das Verdünnungsgesetz gelten. Berücksichtigt man die unvollständige Dissoziation der Salze, so ergibt sich, daß die Hydrolyse der Salze einer Pseudosäure ebenso groß ist wie die der Salze einer gewöhnlichen Säure, daß aber in beiden Fällen die Hydrolyse desto geringer wird, je mehr undissoziiertes Salz vorhanden ist. Die von Hantzsch am *Isonitrosomethylpyrazolon*[3] beobachteten Zahlen fügen sich nicht der Theorie, müssen also auf andere Vorgänge zurückzuführen sein. *A.*

Hugo Kauffmann. Zur Theorie der Pseudosäuren[4]. — Im Gegensatz zu v. Zawidzki hatte Vf. theoretisch den Schluß gezogen, daß die Salze der Pseudosäuren normale Hydrolyse zeigen müssen. Der Vf. erklärt den Widerspruch dadurch, daß v. Zawidzki eine seiner

---

[1]) Ber. **37**, 2298—2301. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 618—624. — [3]) Ber. **35**, 225. — [4]) Ber. **37**, 2468—2469.

Konstanten irrtümlich als Konstante des hydrolytischen Gleichgewichts erklärt hat. Eine von dem Vf. durchgeführte Berechnung der Konstante der Hydrolyse bestätigt, daß die Pseudosäuren in ihren Salzen normal hydrolysiert sein müssen. *Ba.*

P. Th. Muller und Ed. Bauer. Über die Kakodylsäure und amphotere Stoffe[1]). — Gegenüber v. Zawidzki[2]), der die *Kakodylsäure* als amphoter, ihre Säurefunktion aber als vom Charakter der *Pseudosäuren* hingestellt hatte, bewies Hantzsch[3]), daß das kakodylsaure Natrium normale Hydrolyse zeigt, die Kakodylsäure demnach als normale einbasische Säure anzusehen ist. Zum gleichen Schluß kommen die Vff. auf anderen Wegen. Die Molekularrefraktion (für die D-Linie) der Säure und ihres Na-Salzes unterscheiden sich nämlich genau um den Betrag, der für schwache Carboxylsäuren charakteristisch ist. Ferner berechnet sich aus der Neutralisationswärme ein ganz normaler Temperaturkoëffizient der K. Es ergibt sich demnach, daß ein amphoterer Stoff nicht notwendig eine Pseudosäure sein muß. *A.*

A. Hantzsch. Berichtigungen zu Herrn von Zawidzkis Arbeit über Kakodylsäure[4]). — Es ist übereinstimmend vom Vf. und P. Th. Muller nachgewiesen, daß sich die *Kakodylsäure* als Säure völlig normal verhält. Vf. hat nicht die Kakodylsäure für zweibasisch erklärt, sondern nur eine schwache Neigung derselben angenommen, in den zweibasischen Zustand überzugehen. Die Existenz minimaler Mengen von Hydroxylionen leugnet Vf. nicht, beweist aber, daß die von v. Zawidzki angenommene Konz. derselben undenkbar ist. Nach v. Zawidzki wäre nämlich diese Konz. größer in der Kakodylsäure als im W., obgleich auch die Konz. der H-Ionen in der Kakodylsäure größer ist als im W. *Ba.*

John Johnston. Über den amphoteren Charakter der Kakodylsäure[5]). — Bei Messungen der *Leitfähigkeit* von wäss. *Kakodylsäurelsgg.* hatte v. Zawidzki[6]) eine ziemlich befriedigende Ostwaldsche Konstante erhalten, obwohl amphotere Säuren dem *Verdünnungsgesetz* nicht gehorchen sollten. Bei Wiederholung der Messungen mit reinerem W. ($k = 0{,}65 \,.\, 10^{-6}$) findet Vf. denn auch eine mit der Verdünnung zunehmende Konstante. Berechnet man aber die Versuche nach der Theorie der amphoteren Elektrolyte nach Walker[7]), so ergibt sich sehr gute Übereinstimmung, wenn die K der Kakodylsäure als Säure $= 6{,}4 \,.\, 10^{-7}$, diejenige als Base $= 3{,}8 \,.\, 10^{-13}$, μ_∞ (Säure) $= 354{,}5$ und μ_∞ (Salz) $= 61$ angenommen wird (alles bei 25°). *A.*

James Johnston Dobbie, Alexander Lauder und Charles Kenneth Tinkler. Die relative Stärke von Alkalien und Ammoniak, gemessen durch ihre Wirkung auf Cotarnin[8]). — *Cotarnin* erleidet in wäss. Lsg. durch Alkalien eine tautomere Umlagerung aus der Ammoniumform in die Carbinolform, jedoch nur bis zu einem Gleichgewichtszustande, der von der Konz. des Alkalis abhängt. Die beiden Formen unterscheiden sich durch ihre Absorptionsspektra, und der Prozentsatz der Umlagerung kann mit genügender Genauigkeit ermittelt werden durch Vergleich der Photographie des Spektrums der betreffenden Lsg.

---

[1]) Compt. rend. **138**, 1099—1100. — [2]) Ber. **36**, 3325; JB. f. 1903, S. 1097. — [3]) Ber. **37**, 1076; dieser JB., S. 293 f. — [4]) Ber. **37**, 2705—2708. — [5]) Daselbst, S. 3625—3627. — [6]) Ber. **36**, 3328; JB. f. 1903, S. 1097. — [7]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 82. — [8]) Chem. Soc. J. **85**, 121—128.

mit denjenigen von Standardlsgg., die aus den Chlorhydraten von Cotarnin und Hydrocotarnin gemischt waren. Bei gleicher Konz. von NaOH ist die Umlagerung bei 18° etwas geringer als bei 12°. LiOH, NaOH und KOH geben in äquivalenter Konz. fast genau dieselben Werte, ebenso $Ba(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ für diejenigen Konzz., die ihre geringe Löslichkeit zu untersuchen erlaubte. Bei Thalliumhydroxyd störte dessen Eigenabsorption, doch scheint es schwächer als die Alkalien, stärker als Ammoniak zu wirken. Viel schwächer erwies sich Ammoniak. Die Wirkung der einzelnen Hydroxyde läuft ihrer sonst beobachteten Stärke parallel. Zu ihrer Erklärung genügt die Tatsache, daß das Cotarnin in wäss. Lsg. (als Ammoniumhydroxydform) stark elektrolytisch dissoziiert ist. Durch OH'-Ionen wird die Dissoziation zurückgedrängt, und der nichtdissoziierte Anteil erleidet tautomere Umlagerung in die Carbinolform. Gleichgewichtsgleichungen ließen sich nicht aufstellen. *A.*

Robert Crosbie Farmer und Frederick John Warth. Die Affinitätskonstanten von Anilin und seinen Derivaten [1]. — Zur Bestimmung der K von Anilin und noch schwächeren Basen ist die direkte Leitfähigkeitsmethode nicht brauchbar. Vor den sonst angewandten Methoden hat das Verfahren der Vff. eine Reihe von Vorteilen. Sie ermitteln die Hydrolyse von Anilin- usw. Salzen starker Säuren, indem sie die hydrolytisch abgespaltene schwache Base durch Schütteln mit Bzl. teilweise in dieses Lösungsmittel übergehen lassen; war vorher der Verteilungskoëffizient der reinen Base zwischen W. und Bzl. bestimmt worden, so ergibt sich der Hydrolysengrad und daraus die K. Die Hauptresultate der mit allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführten Versuche gibt folgende Tabelle wieder:

Vergleich der Stärke schwacher Basen (25°).

Basen	Verteilungsverhältnis zwischen Bzl. u. W.	Proz. Hydrolyse des HCl-Salzes bei v_{32}	K der freien Base
Anilin	10,1	2,7	$5{,}3 \cdot 10^{-10}$
o-Toluidin	13,4	7,0	$7{,}3 \cdot 10^{-11}$
m-Toluidin	19,1	3,6	$2{,}9 \cdot 10^{-10}$
p-Toluidin	24,1	1,8	$1{,}13 \cdot 10^{-9}$
o-Nitranilin	64,0	98,6	$5{,}6 \cdot 10^{-15}$
m-Nitranilin	23,3	26,6	$4{,}0 \cdot 10^{-12}$
p-Nitranilin	9,0	79,6	$1{,}24 \cdot 10^{-13}$
p-Chloranilin	83	5,1	$1{,}49 \cdot 10^{-10}$
p-Bromanilin	132	5,9	$1{,}04 \cdot 10^{-10}$
p-Anisidin	6,0	1,6	$1{,}47 \cdot 10^{-9}$
p-Nitrosomethylanilin	3,27	4,7	$1{,}63 \cdot 10^{-10}$
p-Nitrosodimethylanilin	51,3	4,3	$1{,}95 \cdot 10^{-10}$
o-Aminobenzoësäure	—	40,1	$1{,}41 \cdot 10^{-12}$
o-Phenylendiamin	0,549	3,3	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$
Acetanilid	1,653	99,8	—
Aceto-o-toluidid	1,516	99,7	—
α-Naphtylamin	252	6,0	$9{,}9 \cdot 10^{-11}$
β-Naphtylamin	279	4,2	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$
Aminoazobenzol	3170	18,1	$9{,}5 \cdot 10^{-12}$

A.

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1713—1726.

J. W. Brühl und H. Schröder. Über Salzbildungen in Lösungen, insbesondere bei tautomerisierbaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen). I.[1]). — Zur Untersuchung von Neutralisationsvorgängen in alkoh. Lsgg. wird die Bestimmung der optischen Konstanten, mol. Refraktion und mol. Dispersion, verwertet, und zwar in dreifacher Weise. Für die *Camphocarbonsäureester* ergab sich so, daß bei der Neutralisation mittels verschiedener Na-Alkoholate in allen Fällen Enolisierung stattfindet. Die entstehenden Salze sind nur in verd. methyl- und äthylalkoh. Lsg. ionisiert, in amylalkoh. dagegen selbst bei der größten Verdünnung nicht. Die gleichen Unterschiede in bezug auf Dissoziation ergab die Untersuchung der *Na-Alkoholate*. In verd. wäss. methylalkoh. und äthylalkoh. Lsgg. zeigt Na übereinstimmende spektrochemische Funktionen, stark abweichende dagegen in amylalkoh. und in konz. Lsgg. Der Zusammenhang zwischen optischen Konstanten und Dissoziationsgrad führt auch zur Erklärung des verschiedenartigen Verhaltens der Camphocarbonsäure und ihrer Derivate in verschiedenen Lösungsmitteln. *A.*

D. G. Gerassimoff. Über die Affinität der Alkalioxyde zu verschiedenen Anhydriden[2]). — Im Anschluß an die Arbeiten von D. P. Smith[3]) und N. M. v. Wittorf[4]) über das Gleichgewicht geschmolzener Alkalicarbonate mit TiO_2 und SiO_2 untersuchte Vf. 1. die Einw. von SO_3 auf Alkaliwolframate und -vanadate, 2. die Einw. von CO_2 auf dieselben Salze, sowie auf Alkaliniobate, -tantalate, -titanate und -aluminate. Ein konstanter Partialdruck von SO_3 wurde durch Überleiten eines Luftstromes über kristallisierte Pyroschwefelsäure erhalten, die Gleichgewichte mit den genannten Schmelzen stets von beiden Seiten her erreicht. Bei den Versuchen mit CO_2 berechnete sich deren Partialdruck nach v. Wittorf aus der Temperatur der Carbonatschmelze (bei 870° zu 0,07 atm.), während andere Versuchsreihen im trockenen CO_2-Strom (CO_2-Druck = 1 atm.) ausgeführt wurden. Die Zus. der Schmelzen ergab sich aus der Gewichtszunahme oder -abnahme. Es zeigte sich, daß die Avidität der Alkalioxyde zu CO_2 und SO_3 mit dem Mol. Gew. des Alkalioxyds wächst, während die nichtflüchtigen Anhydride sich nach sinkender Avidität zu den Alkalioxyden in folgende Reihe ordnen: V_2O_5, Nb_2O_5, SiO_2, WO_3, Al_2O_3, TiO_2, Ta_2O_5. *A.*

Peter Fireman und E. G. Portner. Die Zersetzungspunkte einiger Chloride[5]). — Wird Jodkalium oder Jodammonium den Dämpfen von Antimonpentachlorid ausgesetzt, so bildet sich ein rötlich brauner Beschlag von freiem Jod. Es konnte bewiesen werden, daß das Jod weder durch etwa entstandenes Antimonpentajodid, noch durch von Feuchtigkeit entwickelte Salzsäure, sondern durch Chlor freigemacht wird. Zinntetrachlorid und Titantetrachlorid wirken nicht in gleicher Weise, wohl aber Phosphorpentachlorid, Ferrichlorid, Cuprichlorid und Chromichlorid, vorausgesetzt, daß diese Chloride erhitzt werden. Durch vorsichtiges Erhitzen der Substanzen in Probierröhren im Metallbade und Prüfung mit feuchtem Jodkaliumstärkepapier wurden die Zersetzungs-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 1—42. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 329—340; J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1288—1303. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 37, 332; JB. f. 1903, S. 477. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 187. — [5]) J. phys. Chemistry 8, 500—504.

punkte, d. h. die Temperaturen eben merklicher Chlorentw. bestimmt, und zwar für

Phosphorpentachlorid zu	157—158°
Ferrichlorid (wasserfrei) zu	122—123°
Cuprichlorid (wasserfrei) zu	344°
Chromichlorid (wasserfrei) zu	355°

Die Zersetzungspunkte sind von der Länge der Probierröhren unabhängig. *A.*

N. Békétoff (unter Mitwirkung von Wl. Békétoff). Über den durch Schmelzen verursachten gegenseitigen Austausch bei Halogensalzgemischen[1]). — Vff. bestimmen zunächst die Lösungswärme eines äquimolaren Gemisches von $LiCl + NaJ$, dann die des Gemisches $LiJ + NaCl$ in überschüssigem W. Jetzt schmelzen sie das eine der beiden Gemische und ermitteln die Lösungswärme der erstarrten Schmelze. Die zuletzt ermittelte Zahl liegt zwischen den beiden ersten, und Vff. bestimmen aus ihrer Lage, wieviel von Gemisch I und wieviel von Gemisch II in der Schmelze vorhanden war. In ähnlicher Weise behandeln sie die 5 übrigen Kombinationen der beiden Halogene Cl und J mit den 4 Alkalimetallen Li, Na, K und Cs. Ihre Resultate bestätigen den von ihnen an die Spitze der Abhandlung gestellten Satz, daß Elemente mit hohem Atomgew. sich vorwiegend mit solchen von hohem Atomgew. und die leichten Metalle sich vorwiegend mit Elementen von kleinem Atomgew. verbinden. *Fu.*

Erich Brunner. Die Dichten geschmolzener Salze und das chemische Gleichgewicht ihrer Mischungen[2]). — Die D. der zur Untersuchung gelangenden geschmolzenen Salze wurde nach der Auftriebsmethode durch Ermittelung des scheinbaren Gewichtsverlustes eines in die Schmelze tauchenden Körpers bestimmt. Die Substanz wurde in einem Pt-Tiegel mit Hilfe des elektrischen Widerstandofens geschmolzen und die Schmelztemperatur mit einem Thermoelement gemessen. Als Senkkörper diente ein cylindrischer Hohlkörper aus Pt von rund 2 ccm Inhalt, dessen genaues Vol. zur Kontrolle durch Wägung in verschiedenen Fll. bestimmt und nach einer von der physikalisch-technischen Reichsanstalt gegebenen Formel auf die Versuchstemperatur (800 bis 1000°) umgerechnet wurde. Untersucht wurden Chloride, Carbonate, die infolge von CO_2-Abgabe stets eine Abnahme der D. mit der Zeit zeigten, und Sulfate. Es wurden auf diese Weise folgende DD. erhalten:

KCl	$1{,}450 - 0{,}00057\,(t - 900)$
KBr	$1{,}991 - 0{,}00080\,(t - 900)$
K_2CO_3	$1{,}900 - 0{,}00046\,(t - 900)$
K_2SO_4	$1{,}96 - 0{,}0005\,(t - 900)$
$NaCl$	$1{,}500 - 0{,}00054\,(t - 900)$
$NaBr$	$2{,}1125 - 0{,}00080\,(t - 900)$
Na_2CO_3	$1{,}9445 - 0{,}00040\,(t - 900)$
Na_2SO_4	$2{,}065 - 0{,}00045\,(t - 900)$
$LiCl$	$1{,}375 - 0{,}00043\,(t - 900)$
$LiBr$	$2{,}30 - 0{,}0007\,(t - 900)$
Li_2CO_3	$1{,}765 - 0{,}00034\,(t - 900)$
Li_2SO_4	$1{,}981 - 0{,}00039\,(t - 900)$

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 355—371. — [2]) Daselbst 38, 350—376.

Einige zur Kontrolle ausgeführte dilatometrische Bestimmungen ergaben für NaCl fast vollkommene Übereinstimmung, während bei KCl noch nicht aufgeklärte Differenzen von durchschnittlich 0,43 Proz. auftraten. Wie ersichtlich, sind die flüssigen Na-Salze dichter als die entsprechenden K-Salze, letztere wieder dichter als die Li-Salze (LiBr und Li_2SO_4 bilden eine Ausnahme). Die Mol.-Voll. nehmen in der Reihenfolge K, Na, Li ab, die DD. bei Salzen jedes der Metalle in der Reihenfolge Bromid, Sulfat, Carbonat, Chlorid, die Äquivalentvoll., die Temperaturkoëffizienten der DD. und die Ausdehnungskoëffizienten in der Reihenfolge Bromid, Chlorid, Sulfat, Carbonat. Würden beim Vermischen der geschmolzenen Salze keine sekundären Volumveränderungen eintreten, so könnte auf Grund der gewonnenen Ergebnisse aus dem Vol. der Mischung, das sich dann additiv aus den Voll. der Komponenten zusammensetzen würde, der Betrag des Umsatzes zwischen den Komponenten, also das Gleichgew. reziproker Salzpaare berechnet werden. Da dies aber in Wirklichkeit nicht der Fall ist, so ist an dem beobachteten Mischungsvol., der Abweichung vom additiven Verhalten Rechnung tragend, eine Korrektur anzubringen, die sich unter der Annahme, daß die Änderung des Vol. bei der Mischung von 2 Salzen durch die Ggw. der anderen Salze nicht beeinflußt wird und daß dieselbe proportional der Menge des Salzpaares in der Gleichgewichtsmischung ist, angenähert zu $\varphi = 1/2\,(\varphi_{1,2} + \varphi_{3,4} + \varphi_{1,3} + \varphi_{2,4})$ ergibt, wenn mit 1, 2, 3, 4 die durch die Rk. entstehenden 4 Salze der Gleichgewichtsmischung ($1 = MR$, $2 = M'R$, $3 = MR'$, $4 = M'R'$) und mit $\varphi_{1,2}$ usw. die Änderungen bezeichnet werden, die das Gesamtvol. durch die Mischung von 1 Äq. des Salzes 1 mit 1 Äq. des Salzes 2 usw. erfährt. Die Gleichgewichtsbestimmungen reduzieren sich also auf die Bestimmungen der Volumänderungen dieser indifferenten Mischungen 1 2, 3 4, 1 3 und 2 4, welche gleichfalls nach der Auftriebsmethode ermittelt wurden. Auf diese Weise wurden bei 900° die folgenden Gleichgeww. erhalten:

52 Proz. ($KCl + \frac{1}{2} Na_2CO_3$) + 48 Proz. ($NaCl + \frac{1}{2} K_2CO_3$)
63 Proz. ($KCl + \frac{1}{2} Li_2CO_3$) + 37 Proz. ($LiCl + \frac{1}{2} K_2CO_3$)
53 Proz. ($KBr + \frac{1}{2} Na_2CO_3$) + 47 Proz. ($NaBr + \frac{1}{2} K_2CO_3$)
56 Proz. ($NaCl + \frac{1}{2} Li_2CO_3$) + 44 Proz. ($LiCl + \frac{1}{2} Na_2CO_3$)
60 Proz. ($NaCl + \frac{1}{2} Li_2SO_4$) + 40 Proz. ($LiCl + \frac{1}{2} Na_2SO_4$).

Das Metall mit kleinerem Atomgew. strebt also zu dem Säureradikal mit höherer Wertigkeit. *E. A.*

W. Herz und G. Muhs. Über das Gleichgewicht $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftarrows MgCl_2 + 2NH_4OH$[1]). — Die Nichtfällbarkeit von *Magnesiumsalzen* durch Ammoniak bei Ggw. von Ammoniumsalzen erklärt sich aus dem Massenwirkungsgesetz ohne Zuhilfenahme von Komplexverbb. Lovén[2]) hatte dies an der Rk. $MgSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mg(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4$ bewiesen. Vff. gehen zur Erreichung des Gleichgew. von der anderen Seite aus, indem sie $Mg(OH)_2$ mit Ammoniumsalzlösungen (Chlorid oder Nitrat) schütteln. Unter Berücksichtigung der geringen Dissoziation von Ammoniak und der Anwesenheit von $Mg(OH)_2$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 138—141. — [2]) Daselbst **11**, 404; JB. f. 1897, S. 779.

als Bodenkörper läßt sich aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten: $[Mg^{..}]^{1,5} = K^{.}.[NH_4^{.}]$. Die Versuche ergaben in befriedigender Übereinstimmung bei 29° im Mittel K = 0,15. *A.*

W. Herz und G. Muhs. Über die Umsetzung von Wismutoxyhaloiden und Kalilauge[1]). — *Wismutoxychlorid* und *Wismutoxybromid* setzen sich mit Kalilauge bei 30° zu folgenden Gleichgeww. um:

$$BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$$
$$BiOBr + KOH \rightleftarrows BiOOH + KBr.$$

Das Massenwirkungsgesetz fordert für diese Rkk., daß im Gleichgewichtszustande die Konzz. des freien Kaliumhydroxyds, dividiert durch die des Kaliumchlorids bzw. -bromids, konstant sein muß, was auch für kleine Laugenkonzz. bestätigt werden konnte. Bei höheren Laugenkonzz. treten Abweichungen auf. Aus den Gleichgewichtskonstanten, die für den ersten Fall im Mittel 3,5 und für den zweiten Fall 2,9 betragen, ergibt sich, daß die Löslichkeit des Oxybromids 1,16 mal so groß als die des Oxychlorids ist. *Hz.*

F. A. H. Schreinemakers. Wirkung von Schwefelsäure auf Bleichlorid[2]). — Bei dem Gleichgew. $PbCl_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2HCl$ ist nur HCl gasförmig. Werden daher die reagierenden Stoffe in einem evakuierten Gefäße zusammengebracht, so ergibt der manometrisch gemessene Gleichgewichtsdruck den Betrag der Umsetzung. Der Grenzdruck stellt sich jedoch nur langsam ein, wobei auch ein Einfluß des Gefäßes sich geltend zu machen scheint. Vf. fand unter anderem:

Temperatur . . .	18,7°	24,9°	31,0°	37,8°	46,8°	52,8°
Druck in mm . .	508	678	902	1214	1752	2227

Bei 27,2° würde der Druck 1 atm. betragen; unterhalb dieser Temperatur müßte also $PbSO_4$ durch HCl von Atmosphärendruck zers. werden. Aus der Verschiebung des Gleichgew. mit der Temperatur berechnet sich die mol. Wärmetönung der Rk. zu etwa — 8000 cal. Einige Versuche wurden mit $CuCl_2$ und $CoCl_2$ ausgeführt. Bei letzterem beträgt der Grenzdruck der HCl für 0° über 5 atm. *A.*

J. Livingston R. Morgan. Die Zersetzung von Bleinitrat[3]). — Baekeland[4]) hat seine Messungen über den Dissoziationsdruck von festem $Pb(NO_3)_2$ bei verschiedenen Temperaturen nicht theoretisch verwertet; Vf. versucht dies. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Rk. $Pb(NO_3)_2 \rightleftarrows PbO + {}^1/_2\,O_2 + 2\,NO_2$ ergibt: $\sqrt{p_1}\cdot p_2^2 = konst.$ (wo p_1 = Partialdruck von O_2, p_2 = Partialdruck von NO_2). Bei 357°, wo Baekeland Messungen in verschiedenen Gasgemischen vorgenommen hat, ist die Konstanz des Ausdrucks bei Ggw. von überschüssigem NO_2 noch annähernd erfüllt, nicht aber bei Ggw. von überschüssigem O_2, der die Bildung eines basischen Salzes zu begünstigen scheint. Aus den Druckmessungen bei verschiedenen Temperaturen werden nach van't Hoffs Formel die Reaktionswärmen berechnet und mit den thermochemisch berechneten verglichen. Übereinstimmung ist

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 115—118. — [2]) Chem. Weekblad **1**, 81—89; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 251. — [3]) J. phys. Chemistry **8**, 416—420. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 391.

nur in einem geringen Temperaturbereich, zwischen 250 und 300°, vorhanden. *A.*

G. Preuner. Das Gleichgewicht zwischen Eisen, Eisenoxyduloxyd, Wasserstoff und Wasserdampf[1]). — Vf. wiederholt die Versuche Devilles bei hohen Temperaturen in einem vollkommeneren App., wobei besonderer Wert darauf gelegt wurde, die Diffusion des Wasserdampfes zu erleichtern (kleiner Diffusionsraum und schaukelnde Bewegung des ganzen App.). Das Gleichgewicht wurde stets von beiden Seiten her erreicht. Als Gleichgewichtskonstanten $p_{H_2O}:p_{H_2}$ wurden gefunden:

bei 900°	0,69
„ 1025°	0,78
„ 1150°	0,86

Als eine wahrscheinliche Fehlerquelle wurde die Absorption von H_2 durch das W. gefunden. Die Wärmetönung der Rk. $3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$ berechnet sich aus den Gleichgewichtskonstanten für 960° nach van't Hoffs Formel zu 11900 cal., während sich aus den calorimetrisch bestimmten Bildungswärmen und den Wärmekapazitäten nach dem Kirchhoffschen Satze der gänzlich abweichende Wert 42890 cal. ergibt. Diese Differenz kehrt in den Untersuchungen von Baur und Glaessner über die Gleichgeww. der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlendioxyd[2]) wieder, und auch quantitativ lassen sich die Abweichungen in beiden Fällen in Beziehung bringen. Der Grund dürfte darin zu suchen sein, daß die van't Hoffsche Formel dann nicht ohne weiteres anzuwenden ist, wenn eine große Oberfläche fest—gasförmig vorhanden ist, weil dann die Sublimationsspannungen der festen Körper eine Rolle spielen. *A.*

Eugene P. Schoch. Untersuchung reversibler Oxydations- und Reduktionsreaktionen in Lösungen[3]). — Vf. studiert das Gleichgew. $2Fe(CN)_6'''' + J_2 \rightleftarrows 2Fe(CN)_6''' + 2J'$. Zunächst wurde festgestellt, daß die Konz. der K-Ionen weder auf das *Oxydationspotential* einer Jod-Jodkaliumlsg., noch auf dasjenige einer Ferrocyanid-Ferricyanidlsg. von irgendwie beträchtlichem Einfluß ist. Durch Ansäuern wird das erstere Potential kaum, das zweite dagegen erheblich geändert. Es scheint, als ob in saurer Lsg. in die zur Berechnung des Oxydationspotentials benutzte Formel nicht die erste, sondern die zweite Potenz der Ferrocyanidkonz. einzusetzen ist. Die Gleichgewichtsbestimmungen wurden bei 25° mit verschiedenen Konzz. ausgeführt und die Mischungen nach einigen Stunden auf ihren J_2-Gehalt analysiert. Um hierbei Verschiebung des Gleichgew. zu vermeiden, mußten die Proben unmittelbar vor der Titration rasch so weit verd. werden, daß sie gerade mit dem Bruchteil eines Tropfens $^1/_{10}$ n-J im Gleichgew. waren; die nötigen Verdünnungen wurden durch besondere Vorversuche gefunden. Der Anteil des freien, nicht zu Polyjodid gebundenen Jods wurde nach Jakowkin berechnet. So ergab sich als Gleichgewichtskonstante der Ausdruck:

$$\frac{C^4 \text{ Ferrocyanid} \,.\, C \text{ freies Jod}}{C^2 \text{ Ferricyanid} \,.\, C^2 \text{ Kaliumjodid}},$$

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 385—417. — [2]) Daselbst **43**, 354; JB. f. 1903, S. 588. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1422—1433.

während nach der Reaktionsgleichung die Konz. von Ferrocyanid in der *zweiten* Potenz wirksam sein sollte. *A.*

W. E. Pawlow und D. G. Gerassimoff. Über die Bestimmung des Grades der hydrolytischen Spaltung auf jodometrischem Wege [1]). — Um ihre Priorität zu wahren, veröffentlichen die Vff. ihre noch nicht ganz vollendeten Untersuchungen über die jodometrische Bestimmung der hydrolytischen Dissoziation der verschiedenen Metallsalze, bei denen die Menge *J* gemessen wird, welche aus einem Gemisch von KJ und KJO_3 infolge der hydrolytischen Spaltung eines Metallsalzes freigemacht wird, z. B. $2MX_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2M(OH)_3 + 3J_2 + 6KX$. Das *J* wird mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Nachteile der Methode sind: I. die Bildung unl. Jodide und Jodate; II. der Zerfall der den höheren Oxydationsstufen entsprechenden Jodide unter Jodabscheidung; III. die Möglichkeit einer Wechselwirkung zwischen *J* und Jodat, z. B. $5AgJO_3 + 3J_2 + 3H_2O = 6HJO_3 + 5AgJ$; IV. die Bildung von Doppeljodiden. — Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt, welche Salze der Basen der Gruppen II, III und IV des periodischen Systems umfaßt. Es wurde auch der Einfluß hinzugesetzter neutraler Salze, wie K_2SO_4 und KCl, untersucht. Vff. kommen zu dem Schlusse, daß man bei der Feststellung der Stärke der Säuren immer mit den individuellen Eigenschaften der Basen rechnen muß. *Lw.*

Th. W. Richards und Fr. Bonnet. Das veränderliche hydrolytische Gleichgewicht von gelöstem Chromsulfat [2]). — Violettes *Chromsulfat* wurde aus Chromsäure und Schwefelsäure durch Reduktion mit Alkohol unter Kühlung bereitet. Seine Lsgg. gehen beim Erhitzen und raschen Abkühlen in die grüne Modifikation über. Die Ansicht, daß diese durch *Hydrolyse* entsteht, bestätigte sich an Dialyseversuchen, wobei violette Lsg. unverändert diffundiert, während bei grüner Lsg. der Rückstand mehr Cr und weniger SO_4 enthält als das diffundierte. Bestimmungen der Inversion von Rohrzucker (wobei die invertierte Menge kryoskopisch ermittelt wurde) ergaben den Betrag der abgespaltenen Säure bei 100 und 50°. Bei 30° wird von beiden Seiten her das Gleichgew. nach etwa 1 Monat erreicht, dann werden violette und grüne Lsgg. identisch. Die durch die Hydrolyse gebildete Säure kann durch häufiges Schütteln mit einer Ä.-A.-Mischung oder durch Digerieren mit Chromoxyd entfernt werden. Auf diese Art wird die Hydrolyse beschleunigt, während Überschuß von Säure im entgegengesetzten Sinne wirkt. Aus Überführungsversuchen folgt, daß nur in den zur Kathode wandernden Komplexen Cr vorhanden ist. Das Atomverhältnis $Cr:SO_4$ in dem basischen Komplex konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ist aber jedenfalls größer als 1 : 1. Bei der Ausfällung von $BaSO_4$ in Cr-haltigen Lsgg. werden basische Chromsulfate ähnlicher Zus. mitgefällt. *A.*

R. Abegg und A. J. Cox. Chromat, Bichromat und Chromsäure [3]). — In Lsgg. von *Bichromat* herrscht ein bewegliches Gleichgewicht $Cr_2O_7 \rightleftarrows CrO_4'' + CrO_3$. Zur Messung desselben bot eine Handhabe die Beobachtung von Cox [4]), daß neutrales *Mercurichromat* $HgCrO_4$

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 566—572. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 29—51. — [3]) Daselbst **48**, 725—734. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 146.

hydrolytisch in basisches Salz und freie Chromsäure zerfällt, bis die Konz. der letzteren in der Lsg. einen genau bestimmten Wert erreicht. Durch Zusatz eines Gemisches von neutralem und basischem Mercurichromat als Bodenkörper zu Bichromatlsgg. konnte daher die Konz. des einen der 3 am Gleichgew. beteiligten Stoffe festgelegt werden. So ergab sich die Komplexkonstante $\frac{[Cr_2O_7'']}{[CrO_3] . [CrO_4'']}$ bei 50° im Mittel zu 0,96, bei 25° im Mittel zu 1,08. Danach scheint durch Temperaturerniedrigung die Bichromatbildung ein wenig begünstigt zu werden. Eine n-Lsg. von Bichromat dürfte zu 62 Proz., eine 0,001 n-Lsg. praktisch vollkommen in freie Säure und Chromat zerfallen sein. Frühere und neu ausgeführte kryoskopische Bestimmungen fügen sich unter Berücksichtigung des elektrolytischen Dissoziationsgrades diesen Werten ein. Die Chromsäure selbst wird in Lsg. großenteils einfache, zum kleineren Teil selbstkomplexe Säure sein; nur die letztere ist als starke Säure aufzufassen. Zur Darst. fester Bichromate ist es wesentlich, daß das entsprechende Monochromat ll. ist und daß die Konz. der Bichromatlsg. und der freien Chromsäure möglichst hoch gewählt wird. *A.*

L. D. Kobosew. Die Zersetzung einiger Salze der Trichlor- und Tribromessigsäure in Aceton[1]). — Übergießt man das saure K-Salz der Tribromessigsäure, $(CBr_3CO_2)_2HK$, bei gewöhnlicher Temperatur mit Aceton, so tritt eine heftige Rk. ein, wobei CO_2 und Bromoform, $CHBr_3$, frei werden. Als fester Rückstand bleibt CO_3KH zurück. Daneben bildet sich noch *Acetonbromoform*, $[(CH_3)_2(CBr_3)C(OH)]_2 . H_2O$, Smp. ungefähr 163°, wasserfrei Smp. 171°. Die Acetonlsg. des sauren K-Salzes der Trichloressigsäure, $(CCl_3 . CO_2)_2HK$, zers. sich beim Kochen ebenfalls in CO_2 und $CHCl_3$, wobei sich auch *Acetonchloroform*, $[(CH_3)_2(CCl_3)C(OH)]_2 . H_2O$, Smp. 77 bis 80°, Sdp. 169 bis 170°, bildet. Bei gewöhnlicher Temperatur findet die Zers. ebenfalls, wenn auch langsam statt, was bei der Bestimmung der Leitfähigkeit der Lsgg. von $(CCl_3 . CO_2)_2HK$ festgestellt wurde, indem gefunden wurde, daß der Titer des Salzes immer geringer wird, wobei sich das Salz in CO_2 und $CHCl_3$ zerlegt. Die Zus. des festen Rückstandes, welcher bei der Rk. zurückbleibt, hängt von dem gegenseitigen Mengenverhältnis des Salzes $(CCl_3CO_2)_2HK$, (a), zum Aceton, (b), ab. Bei $a/b = 1/3$ besteht der Niederschlag aus 62,02 Proz. CO_3KH, 13,89 Proz. CO_3K_2 und 24,09 Proz. einer organischen Substanz, welche *Cl* enthält. Die Natur dieser Substanz konnte noch nicht aufgeklärt werden. Bei $a/b = 1/5$ besteht der Niederschlag aus 76,74 Proz. CO_3KH, 7,9 Proz. CO_3K_2 und 15,27 Proz. organischer Substanz. Bei $a/b = 1/10$ besteht er fast ausschließlich aus reinem $KHCO_3$. Man kann die Rk. in folgende Phasen zerlegen: Zuerst zerfällt die Säure des sauren Salzes nach der Gleichung $CX_3 . COOH . CX_3COOK = CX_3H + CO_2 + CX_3 . CO_2K$ (X = Halogen). Dann treten die Rkk. ein: 1. $CX_3 . CO_2K + H_2O = CX_3H + CO_3KH$ und 2. $2CX_3 . CO_2K + H_2O = 2CX_3H + CO_3K_2 + CO_2$. Unter dem Einfluß von K_2CO_3 entstehen, wie auch ein direkter Versuch bewies, aus Chloro- und Bromoform mit Aceton Trichlor- und Tribromtrimethylcarbinol. *Lw.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 247—255.

W. F. Timofejew und L. D. Kobosew. Über die Zersetzung der Trichloressigsäure mit einigen ihrer Salze in wässeriger Lösung[1]). — Die Untersuchung des Zerfalls der Trichloressigsäure in wäss. Lsg. beim Erwärmen in $CHCl_3$ und CO_2 wurde schon von einem der Vff. vor einigen Jahren begonnen und war Gegenstand einer vorläufigen Mitteilung von Schmidt auf dem Naturforscherkongreß in Kiew im Jahre 1899. Schmidt hat schon damals gezeigt, daß hier eine Rk. erster Ordnung vorliegt, die Frage aber, ob an dem Zerfall aktive oder inaktive Moll. teilnehmen, blieb offen. Jetzt haben die Vff. gezeigt, daß mit der Erhöhung der Konz. der Säure die Konstante der Zerlegung stark sinkt und daß in sehr konz. Lsg. fast überhaupt keine Zerlegung stattfindet. Das beweist also, daß die Zerlegung auf die Rechnung der aktiven Moll. zu setzen ist. Bei Zusatz von HCl zur Lsg. sinkt, wie zu erwarten war, die Zerlegungskonstante. So ist K bei 87° ohne HCl = 0,0054, mit HCl = 0,0036. Auf Grund des gleichartigen Verlaufes der Zers. der Salze der Trichloressigsäure ist anzunehmen, daß das W. an dieser Rk. teilnimmt (als Quelle für Lieferung von H für die Bildung von $CHCl_3$), und es ist daher wahrscheinlich, daß es auch bei der Zerlegung der Säure selbst mitwirkt. Bei der Zerlegung des K- und Na-Salzes wurde bemerkt, daß die Größe K immer abnimmt. Das erklärt sich durch die Anhäufung des Carbonats in der Lsg., und als bei der Zers. des Ba-Salzes das $BaCO_3$ sofort nach dem Entstehen ausfiel, blieb K ganz konstant. Ebenso wurde die Zerlegung von Tribromessigsäure bei 60,5 und 69° in wäss. Lsg. untersucht. Die Rk. ist auch dort erster Ordnung, nur ist K erheblich größer als bei der Trichloressigsäure bei der entsprechenden Temperatur. Nun muß nach der elektrolytischen Dissoziationstheorie diese Rk. geschrieben werden: $CCl_3C\bar{O}O + \overset{+}{H}(K, Na) + H_2O = CHCl_3 + CO_2 + H_2O$, d. h. man hätte hier eine Rk. zweiter Ordnung. Tatsächlich zeigen aber die Versuche, daß man es hier mit einer Gleichung erster Ordnung zu tun hat. Vff. glauben daher, daß der Prozeß in mehreren Phasen verläuft, wodurch der scheinbare Widerspruch mit der Theorie verschwinden würde. Zuerst vereinigt sich nämlich das Ion $CCl_3.CO\bar{O}$ mit H_2O zu $CCl_3.\bar{C}\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown O-\end{smallmatrix}$, welches dann in $CHCl_3$, CO_2 + $\bar{O}H$ zerfällt. Darauf vereinigen sich die Ionen $\overset{+}{H}$ und $\bar{O}H$ zu H_2O. Nur der Zerfall des Ions $CCl_3.\bar{C}\!\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ -OH\\ \diagdown O-\end{smallmatrix}$ vollzieht sich mit meßbarer Geschwindigkeit. *Lw.*

H. N. McCoy. Über die Ionisationskonstanten des Phenolphtaleïns und seine Anwendung als Indikator[2]). — Auch nach Annahme der Stieglitzschen Chromophortheorie[3]) für die Erklärung des Farbenwechsels der *Indikatoren* behalten deren Ionisationskonstanten, die nunmehr als Prodd. zweier Konstanten aufzufassen sind, ihre Wichtigkeit zur wissenschaftlichen Begründung der Acidimetrie. Die K von ***Phenol-***

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 255—275. — [2]) Amer. Chem. J. **31**, 503—521. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1112; JB. f. 1903, S. 271.

phtaleïn sollte auf folgendem Wege bestimmt werden: Bei Zufügung von steigenden Mengen n/200 $Ba(OH)_2$ zu 100 ccm n/12000 Phenolphtaleïn nimmt die rote Färbung mehr und mehr zu durch Zurückdrängung der Hydrolyse des Phenolphtaleïnsalzes. Auf colorimetrischem Wege könnte also der Hydrolysengrad und damit die K ermittelt werden; die Ergebnisse waren jedoch unbefriedigend. Viel bessere Resultate wurden erreicht, als die OH-Konz. auf andere, weit weniger empfindliche Weise festgelegt wurde, nämlich durch überschüssiges NH_3 in Ggw. bekannter Mengen von NH_4Cl. Das käufliche, ganz unreine Phenolphtaleïn wurde durch Waschen mit kaltem Methylalkohol und Umkristallisieren aus kochendem Methylalkohol gereinigt. Seine Lsgg. durften höchstens 0,1 ccm A. auf 100 ccm W. enthalten. Seine Löslichkeit in W. beträgt höchstens n/10000. Im Mittel sämtlicher Versuche ergab sich für die Hydrolysenkonstante $1{,}6 . 10^{-4}$, daher für die Ionisationskonstante des Phenolphtaleïns als Säure $7{,}5 . 10^{-11}$. Daraus berechnet sich als minimale noch durch Phenolphtaleïn erkennbare OH-Konz. 10^{-6}, oder, wenn [OH] größer als 80.[H] ist, wird die Lsg. merklich rot sein. Aus dieser Tatsache wird noch eine ganze Reihe von Schlüssen für die Anwendbarkeit des Phenolphtaleïns gezogen. Der auffallend kleine Wert der K rührt von dem darin enthaltenen Faktor, der Tautomerisationskonstante, her: der undissoziierte Anteil der Säure wandelt sich momentan in Lacton um. Sehr langsam dagegen verläuft eine weitere Umlagerung des roten Salzes, welche der Erscheinung des Bleichens von Phenolphtaleïn durch starke Alkalien zugrunde liegt. Auch hier handelt es sich um ein reversibles Gleichgew., dessen Bedingungen Vf. eingehend erörtert. *A.*

Christian Bohr. Theoretische Behandlung der quantitativen Verhältnisse bei der Sauerstoffaufnahme des Hämoglobins [1]. — Für das Gleichgew. zwischen *Hämoglobin*, *Oxyhämoglobin* und gelöstem Sauerstoff hatte Hüfner [2]) die Formel aufgestellt $C_o = k . C_r . S$ (C_o ist die Konz. des Oxyhämoglobins, C_r diejenige des Hämoglobins und S diejenige des gelösten Sauerstoffs $= p_o . \alpha_t / 760$, wo p_o den Druck des Sauerstoffs und α_t seinen Absorptionskoëffizienten bedeutet). Diese Gleichung wurde aber durch Hüfners Versuche nicht bewiesen, um so weniger, als er den Einfluß des zur spektroskopischen Untersuchung zugesetzten Verdünnungswassers auf die Verschiebung des Gleichgew. nicht beachtete. Vf. nimmt einerseits eine Dissoziation des Hämoglobins (H) in den eisenhaltigen Teil (F) und Globin (G) an, andererseits eine Verb. von F mit Sauerstoff im Verhältnis von 1 Mol. zu 2 Mol. und Dissoziation dieser Sauerstoffverb. (F_o). Aus den beiden Gleichgeww.: $H \rightleftarrows F + G$ und $F_o \rightleftarrows F + 2\,O_2$ leitet Vf. die Beziehung zwischen Spannung und Aufnahme des O_2 ab: $K . C . y^2 (1 + k/x^2) = x^2 . (B - y) - k . y$ (worin K, B, k Konstanten, C die Konz. des Hämoglobins, x den Sauerstoffdruck oberhalb der Fl. und y die pro Gramm Hämoglobin gebundene Menge O_2 bedeutet). Die Versuche wurden an einer 6%igen wäss. Lsg. von Hundehämoglobin bei 21,4° absorptiometrisch ausgeführt und bestätigten die Gleichung. *A.*

---

[1]) Centralbl. f. Physiol. **17**, 682—688. — [2]) Arch. f. Physiol. 1901, S. 188.

Christian Bohr. Die Sauerstoffaufnahme des genuinen Blutfarbstoffes und des aus dem Blute dargestellten Hämoglobins [1]). — Der Blutfarbstoff (*Hämochrom*) bindet pro Gramm in maximo dieselbe Sauerstoffmenge wie das entsprechende *Hämoglobin*; die Kurve O_2-Aufnahme : O_2-Spannung verläuft dagegen abweichend. Daraus ist zu folgern, daß der eisenhaltige Teil in beiden identisch ist, verschieden dagegen die damit im Gleichgew. befindlichen eisenfreien Bestandteile. Durch Zusatz von Na_2CO_3 zu Hämoglobinlsg. wird die Kurve der des Blutfarbstoffes genähert, doch liegen die Verhältnisse wahrscheinlich komplizierter. *A.*

Reaktionsgeschwindigkeiten. Katalyse.

Max Bodenstein. Reaktionsgeschwindigkeit und freie Energie [2]). — Als eine Hauptaufgabe der chemischen Kinetik muß es bezeichnet werden, die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge in absolutem Maße zu messen und zwischen ihr und anderen Größen Beziehungen zu schaffen. Die gesuchte Beziehung müßte etwa von der Form des Ohmschen Gesetzes sein: $\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{Treibende Kraft des Vorganges}}{\text{Chemischer Widerstand}}$. Zur experimentellen Prüfung der Frage scheinen die Rkk. der Halogene mit Wasserstoff wegen ihres auffallenden Parallelismus besonders geeignet. In ähnlicher Weise wie bei Jod wird nun die Umsetzung von Brom und Wasserstoff studiert. Die Vereinigung der Gase vollzieht sich nach einer Gleichung zweiter Ordnung, zwischen 228 und 238° ist die Rk. praktisch nicht umkehrbar. Die Konstante k bleibt auch bei wechselndem Wasserstoffgehalt konstant, sie fällt aber mit steigenden Brommengen. Bei 227° ist $k = 0{,}0001$, bei 327° $= 0{,}18$. Bei der Messung einer etwaigen Dissoziation des Bromwasserstoffs bei höheren Temperaturen wird gefunden, daß zwischen 650 und 750° eine Zers. des Bromwasserstoffs von 0,3 bis 0,9 Proz. erfolgt. *H. R.*

W. Nernst. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen [3]). — Vf. geht in näherer Darlegung auf eine frühere Bemerkung ein, daß sich *Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen* auf Diffusionsgeschwindigkeit zurückführen lassen. An der Grenzfläche zweier Phasen stellt sich ihr Gleichgewicht außerordentlich schnell her. Für den Fall der Auflösung fester Körper in einem Lösungsmittel herrscht somit in jedem Augenblicke Sättigung an der Grenzfläche zwischen Lösung und Kristall. Demnach hängt dessen Auflösungsgeschwindigkeit nur von der Geschwindigkeit ab, mit welcher der an der Grenzschicht befindliche Stoff in das Innere der Lsg. hineindiffundiert, vorausgesetzt, daß einfache geometrische Dimensionen vorhanden sind und daß die Lsg. durch genügende Rührung eine konstante Zus. erhält. Ist z. B. für den Fall der Auflösung von Magnesia in Säuren F die Oberfläche der Magnesia und D der Diffusionskoëffizient der Salzsäure, so wird in der Zeit dt die Salzsäuremenge $DF\frac{c}{\delta}dt$ zur Trennungs-

[1]) Centralbl. f. Physiol. 17, 688—691. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 61—69. — [3]) Daselbst 47, 52—55.

fläche diffundieren und die äquivalente Menge Magnesia in Lsg. gehen. Daraus läßt sich die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschicht δ berechnen, und so können die verschiedenartigsten Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen in absoluten Maßen gemessen werden. Die gleichen Betrachtungen lassen sich auf elektrochemische Rkk. übertragen, dagegen kann die van 't Hoffsche Theorie der Ordnung einer Rk. auf heterogene Systeme nicht angewandt werden. Bei katalytischen heterogenen Rkk. hängt die Geschwindigkeit ebenfalls hauptsächlich nur von der Diffusion des reagierenden Stoffes zum Katalysator ab. *H. R.*

Erich Brunner. Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen[1]). — Die Konstante für die Auflösung eines löslichen Stoffes in Wasser ist $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{C - c_1}{C - c_2}$, wo v das Vol. der Lsg., C die Konz. der gesättigten Lsg., c_1 und c_2 die Konzz. zweier aufeinander folgender Proben, Δt die Zeit zwischen ihnen bedeuten. Alle untersuchten Auflösungsgeschwindigkeiten waren ziemlich genau der Potenz 2/3 der Rührgeschwindigkeit proportional, so daß die Diffusionsschicht mit zunehmender Rührgeschwindigkeit kleiner wird. Für die Auflösung von Benzoësäure in W. ist bei 20° $A = 2,30$, bei 30° 1,5 mal so groß, weil sich der Diffusionskoëffizient und die Dicke der adhärierenden Flüssigkeitsschicht ändern. Wird ein gelöster Stoff verbraucht, der an der Grenzfläche des festen Körpers nicht in merklicher Konz. bestehen kann, so ist bei konstanter Diffusionsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konz. des reagierenden Stoffes, $A = \frac{v}{\Delta t} \log \frac{c_1}{c_2}$. Die Konstante A hängt bei gegebener Anordnung, Rührgeschwindigkeit, Temperatur und Oberfläche nur vom Diffusionskoëffizienten ab. Durch Versuche wurde bestätigt, daß sowohl der Diffusionskoëffizient wie die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesiumhydroxyd in der Reihenfolge: Benzoësäure, Essigsäure, Ameisensäure, Salzsäure ansteigt, obwohl Essigsäure schwächer dissoziiert ist als Benzoësäure, so daß also die Konz. der $H^{\cdot}$-Ionen allein ohne Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit ist. Sie hängt auch nicht von der Natur des festen Körpers ab, wenn an seiner Oberfläche die Konz. des diffundierenden Stoffes verschwindet, wie die Versuche zeigten: In Benzoësäure lösten sich basisches Magnesiumcarbonat und metallisches Magnesium gleich schnell wie Magnesia, Calciumhydroxyd dagegen schneller. In Salzsäure löste sich Magnesium ebenso rasch wie Magnesia. Auch die elektrolytische Wasserstoffentw. aus Säuren an platinierten Platinelektroden ist unabhängig von der Kathodenspannung und gleich groß der Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesia in den Säuren, was für Salzsäure und Benzoësäure bestätigt wurde. Die Konstanten der beiden angeführten Gleichungen für die Auflösungsgeschwindigkeit werden gleich, wenn im zweiten Falle eine Lsg. des sich im ersten Falle lösenden Körpers reagiert; somit kann die Geschwindigkeit einer chemischen Rk. auf die eines physikalischen Vorganges zurückgeführt werden. *H. R.*

F. Haber. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen[2]). — Nernst hat gezeigt, daß sich an der Trennungs-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 56—102. — [2]) Zeitschr. Elektrochem 10, 156—157.

fläche zweier Phasen, also an unendlich benachbarten Punkten, die Gleichgewichte außerordentlich rasch einstellen. Überträgt man diese Vorstellung auf den Reaktionsverlauf zwischen Glas und Wasser, dann kann man annehmen, daß sich sowohl etwas Glas in Wasser wie etwas Wasser in Glas gelöst hat. Man hat dann Glas neben Wasser in zwei Phasen, und die Geschwindigkeit der Rk. kann alle Werte annehmen; für den Austausch der Stoffe an der Grenze der Phasen sind dann nur die Diffusionsgeschwindigkeiten maßgebend. Für den Glasangriff durch Wasser kann nun die flüssige Phase vernachlässigt werden, weil im Wasser die Bestandteile des Glases nicht in denselben Mengenverhältnissen sich vorfinden, in denen sie das Glas aufweist. Vielmehr muß man annehmen, daß sich Wasser zunächst in Glas auflöst und danach in der entstehenden festen Lsg. mit dem Glase reagiert. *H. R.*

G. Bredig und F. Epstein. Geschwindigkeit der chemischen Selbsterhitzung (adiabatische Reaktionskinetik [1]). — Es werden die Gleichungen entwickelt, welche für adiabatishe Rkk. gelten müssen, zu denen die Explosionen gehören, wo die pro Zeiteinheit durch Wärmeabgabe entzogene Wärmemenge verschwindet gegenüber der gleichzeitig von der chemischen Rk. sehr schnell entwickelten Wärmetönung. Ist ein chemisches reaktionsfähiges System von der Anfangskonz. a gegeben, das bei konstanter Temperatur eine bestimmte, aber mit der Temperatur T_x variable Reaktionsgeschwindigkeit K_{T_x} besitzt und pro g Formelgew. die Wärmemenge q entwickelt, so ist die Frage zu lösen, nach welcher Zeit z wird eine bestimmte Temperatur T_x und zugleich ein bestimmter chemischer Umsatz x erreicht. Die Gleichung der adiabatischen Reaktionsgeschwindigkeit lautet:

$$\frac{dx}{dz} = c^{E - \frac{A}{T_a + \left(\frac{qb}{n}\right)^x}} . (a - x)^n .$$

(E und A sind spez. Konstanten der Rk.) Diese komplizierte Gleichung, deren Detailbesprechung im Original nachzulesen ist, wird an der Rk. $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ unter dem katalytischen Einfluß von Jodwasserstoff experimentell bestätigt. *Hz.*

P. Rohland. Über verkoppelte Reaktionen [2]). — Vf. bespricht an Hand einer Reihe von Beispielen das Wesen der verkoppelten Rkk. *A.*

Joseph William Mellor. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Abfallsgeschwindigkeit der Aktivität von gasförmigem Chlor [3]). — Die Geschwindigkeit, mit der durch Elektrizität oder Licht aktiv gemachtes Chlor in den gewöhnlichen Zustand zurückkehrt, folgt der Exponentialgleichung $x = x_0 c^{-at}$. Hierin bedeutet x die Aktivität zur Zeit t, und a und x_0 sind Konstanten (a ist annähernd 2,2). *Hz.*

F. Hassler. Die Katalyse und ihre Anwendung in der Technik [4]). — Vf. gibt die geschichtliche Entw. der Katalyse und eine Übersicht über ihren heutigen Stand und ihre technische Bedeutung. *Ba.*

Anton Skrabal. Katalyse und die Theorie der Oxydationsprozesse [5]). — Nach Erörterung des Begriffes „Katalyse“, der Wirkung

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 341—352. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 1089—1093. — [3]) Chem. News **90**, 265. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1540—1544. — [5]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 533—540.

der Katalysatoren werden die verschiedenen Theorien der Katalyse besprochen. Ferner wird die Einteilung der katalytischen Erscheinungen nach Ostwald, das Gesetz der Reaktionsstufen, die Primäroxydtheorie von Manchot mit Berücksichtigung der einschlägigen Literatur an der Hand von Beispielen erläutert. *Dz.*

Anton Skrabal. Über die Primäroxydtheorie der Oxydationsprozesse[1]). — Bei Oxydations- und Reduktionsprozessen entstehen zunächst Primäroxydionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in 2 äußere Oxydationsstufen zerfallen können. Alle Oxydationsprozesse lassen sich in „Primärreaktionen" zerlegen. Unabhängig von der Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges geht die Reduktion der Primäroxydionen durch Acceptoren und ihr Zerfall oder ihre Überführung in komplexe oder undissoziierte Verbb. ungleich schneller vor sich als wie die entgegengesetzten Primärrkk., nach denen die Primäroxydionen entstehen. *H. R.*

Rudolf Vondráček. Beitrag zur Erklärung des Mechanismus der katalytischen Wirkungen des Platinschwarzes[2]). — Bei dem Platinschwarz sind 2 Formen zu unterscheiden: Sauerstoff enthaltendes und sauerstofffreies Platinschwarz. Die erste Form wirkt entschieden oxydierend, die andere kann reduzierend wirken. Sauerstoff enthaltendes Platinschwarz oxydiert Lsgg. von Ammoniak und dessen Salzen, wobei Stickstoff entsteht. Sauerstofffreies Platinschwarz red. Lsgg. von salpetriger Säure und Salpetersäure, wodurch es wieder oxydierende Eigenschaften erhält. In Ammoniaklsgg. sättigt sich Platinschwarz mit Stickstoff, der durch Kali wieder vertrieben werden kann. Die Zers. der Ammoniumnitritlsgg. durch Platinschwarz verläuft in 2 Perioden. In erster Periode oxydiert das Sauerstoff enthaltende Platin gelöstes Ammoniumnitrit, in zweiter wird die zurückbleibende salpetrige Säure von dem nun sauerstofffreien Platin red. *H. R.*

F. Richardt. Fraktionierte Verbrennung wasserstoffhaltiger Gasgemenge über erhitztem Palladiumdraht[3]). — Vf. untersucht den Einfluß der Kontaktsubstanz, besonders des Pd, auf die Gasverbrennung mit besonderer Berücksichtigung der Rolle, welche die Temperatur des Metalls spielt. Die Oxydation vollzieht sich in einer Heizschlange, in der sich massiver Pd-Draht befindet. Geheizt wurde dieselbe in verschiedenen Fl.-Bädern, bei hohen Temperaturen in einem elektrischen Kurzschlußofen. In einem H-Luftgemisch mit 4 Proz. H beginnt die Oxydation bei 50 bis 60°. Ein CO-Luftgemisch mit 4 Proz. CO, gleichviel ob feucht oder trocken, reagiert zuerst bei 180°, über 300° ist die Oxydation vollständig. Aus Versuchen mit CO-H-Luftmischung erhellt, daß H und O durch Verbrennung nicht fraktioniert werden können. — *Methan* verbrennt oberhalb 600° in merklicher Menge. Anwesender H beeinflußt diese Temperatur nicht. Eine von Mallard und Le Chatelier beobachtete Reaktionsverzögerung verschwindet bei raschem Überleiten bei Ggw. von H infolge der Wärmeentw. und Temperatursteigerung durch die H-Verbrennung. *Äthan* verhält sich dem Methan ähnlich, die Reaktionsverzögerung ist hier weniger deutlich. Äthan kann ebenso

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 60—86. — [2]) Daselbst **39**, 24—40. — [3]) Daselbst **38**, 65—91; J. f. Gasbel. **47**, 566—570, 590—595.

wie Methan durch partielle Verbrennung vom H getrennt werden. Die Verbrennung von Äthylen erfolgt bereits oberhalb 300°. *Ba.*

Henry E. Armstrong. Die Verzögerung der Verbrennung durch Sauerstoff [1]). — Bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen findet zuerst eine Hydroxylierung statt; die Hydroxylverb. zerfällt dann weiter, z. B. $CH_2(OH)_2$ in Wasser, Wasserstoff und Kohlenoxyd. Das Wasser spielt bei den Verbrennungen eine sehr große Rolle; man kann sogar annehmen, daß der zur Verbrennung dienende Sauerstoff aus dem W. stammt und der freie Sauerstoff nur als Depolarisator wirkt. Daher hat auch die Explosionsgeschwindigkeit bei Ggw. einer bestimmten Wasserdampfmenge ihr Maximum. Bei über 5,6 Proz. Wasserdampf findet eine Verzögerung statt, was verschiedene Ursachen hat: der Dampf wirkt verdünnend und hält den Sauerstoff zurück. Bei diesen Erklärungen ist daran zu denken, daß, während Wasser- und Sauerstoffmolekeln mit steigender Temperatur unbeständiger werden, das H_2O_2 bei höheren Temperaturen stabiler wird. Ein Überschuß von Wasserstoff wirkt beschleunigend auf die Explosion, da er die Dissoziation des Wasserstoffsuperoxyds fördert. *Hz.*

L. Lindet. Beschleunigende und verzögernde Einflüsse gewisser Körper auf die Rostbildung [2]). — Vf. findet, daß der katalytische Einfluß von Metallen auf die Oxydation von Fe durch lufthaltiges W. nicht von den Metallen selbst, sondern von Oxyden derselben herrührt. Cu wirkt beschleunigend, Sn, Pb, Zn, Mn, Al, Mg verzögern. Die As-Verbb. wirken stark hemmend, während Alkalichlorid und Sulfate beschleunigen. Die besprochenen katalytischen Einflüsse sind auch von technischer Bedeutung, z. B. für den Automobilismus. *Ba.*

E. Abel. Zur Kenntnis der Theorie der Oxydationsmittel [3]). — Vf. faßt kurz den Inhalt seiner Schrift „Theorie der Hypochlorite" zusammen [4]). *Fu.*

J. Sand. Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. III. Bildung und Zersetzung der Chlorsäure [5]). — Die Konstante des Gleichgewichtes zwischen Chlorsäure, Salzsäure und Chlor wurde aus den Absolutwerten der Geschwindigkeiten zweier entgegengesetzter Rkk., 1. der Bildung von Chlor aus Chlor- und Salzsäure, 2. der Bildung von Chlorsäure aus Chlor und Salzsäure, berechnet. Die Messung der Geschwindigkeit der Chlorentbindung aus Lsgg. von Kaliumchlorat und Salzsäure bei 70° ergab den Fall einer quadrimolekularen Rk., entsprechend der Gleichung $\frac{dx}{dt} = K[ClO_3'][H^{\cdot}]^2[Cl']^2$. Der hieraus gefolgerte Reaktionsmechanismus der Chlorentw., $ClO_3' + 2H^{\cdot} + 2Cl' + 2HOCl$, ist entgegengesetzt identisch mit dem Mechanismus der Chloratbildung aus Chlor und Salzsäure. Die Geschwindigkeit dieser Chloratbildung entspricht der Formel $\frac{dx}{dt} = K'[OCl'][HOCl]^2$ und ist bei 70° direkt bestimmbar. Aus der Kombination der beiden Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 86—89; vgl. auch JB. f. 1903, S. 225. — [2]) Compt. rend. **139**, 859—861. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 721—725. — [4]) Vgl. diesen JB. unter Halogenen. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 465—480.

ergibt sich bei 70° $K = \frac{[ClO_3][H^{\cdot}]^6[Cl']^5}{[Cl_2]^3} = 0{,}99 \,.\, 10^{-11}$. Bei 20° würde $K = 0{,}54 \,.\, 10^{-11}$ sein. Damit ist die freie Bildungsenergie der Chlorsäure bekannt und ihre oxydierende Kraft (chemisches Potential) in absolutem Maße berechenbar. Eine Elektrode, die sich in einer Lsg. mit 1-norm. Gleichgewichtskonzz. an Wasserstoff, Chlor und Chlorationen befindet, würde ein Potential von 1,434 Volt (gegen die Normal-Wasserstoffelektrode) zeigen. *Hz.*

Johannes Brode. Die Oxydation des Jodions zu Hypojodit als Zwischenstufe einiger Reaktionen [1]). — Die Geschwindigkeit der 3 Rkk.:

I. $2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2$ (unter Jodionenkatalyse in neutraler Lsg.),

II. $H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + J_2$ (in saurer Lsg.),

III. $H_2O_2 + 2\,Na_2S_2O_3 + 2\,H^{\cdot} = 2\,H_2O + Na_2S_4O_6 + 2\,Na$ (unter Jodionenkatalyse in verd. saurer Lsg.)

folgt derselben Funktion $\frac{dx}{dt} = k c_{H_2O_2} \,.\, c_{J'}$. Für die Rkk. II und III sind die Konstanten gleich, für Rk. I ist k doppelt so groß. Diese Erscheinung beruht wahrscheinlich darauf, daß bei allen 3 Rkk. die Geschwindigkeit ein und derselben Zwischenrk. (wahrscheinlich $H_2O_2 + J' = H_2O + OJ'$) gemessen wird und bei Rk. I in der zweiten, unmeßbar rasch verlaufenden Zwischenrk. das in der ersten Zwischenstufe gebildete Prod. mit 1 Mol. H_2O_2 von neuem reagiert. Es wird die Annahme begründet, daß sämtliche Rkk. der Formel $\frac{dx}{dt} = k c_1 \,.\, c_2$ folgen, und daß, wo der Gesamtverlauf einer Rk. dieser Formel nicht entspricht, eine Superposition verschiedener Geschwindigkeiten vorliegt. *Hz.*

Saul Dushman. Über die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Jodwasserstoffsäure und Jodsäure [2]). — Die Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit führen dazu, den gleichzeitigen Verlauf von 2 Rkk. in Lsgg., die Jod, Jodat und Jodionen enthalten, anzunehmen: $2\,HJ + JO_3' = 2\,HOJ + JO'$ und $HJ + HJ_3 + JO_3' \longrightarrow HJO + HOJ_2 + JO'$. Die HOJ_2 ist allerdings nicht frei bekannt, sondern nur hypothetisch zur Erklärung angenommen worden. Nach der ersten Gleichung entsteht HOJ und ihr Anion OJ' als Oxydationsprod. von Jodwasserstoff und Reduktionsprod. von JO_3'. Diese Annahme steht in Übereinstimmung mit Roebucks Arbeit über die Rk. zwischen arseniger Säure und Jodwasserstoff und mit den herrschenden Ansichten über die Oxydation organischer Verbb., wo z. B. die Oxydationsprodd. des Methylalkohols als Methanabkömmlinge betrachtet werden, die durch successiven Eintritt von Sauerstoff zwischen Wasserstoff und das elektronegative Element entstehen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der 1. Potenz der Jodationen, der 1,85 bis 2ten Potenz Jodionen und der 2. Potenz der Hydroxylionen. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt nahezu linear mit der Temperatur und wächst bei der Erwärmung von 0 bis 10° auf ungefähr das 1,4 fache. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 208—216. — [2]) J. physic. Chemistry 8, 453—482.

F. W. Küster. Beiträge zum Schwefelsäurekontaktverfahren. Unter Benutzung von Versuchen der Herren Franke und Dr. Geibel[1]). — Platin, Vanadinpentoxyd und Eisenoxyd ergeben für gleiche Temperaturen dieselben Gleichgewichte zwischen Sauerstoff, Schwefeldi- und -trioxyd. Platin ist der einzige technisch brauchbare Katalysator. W. beeinflußt die katalytische Wirksamkeit von Eisenoxyd und Vanadinpentoxyd sehr stark derart, daß es für beide Katalysatoren ein Optimum der Trocknung gibt. Dieses Optimum ist definiert durch den Trocknungsgrad, welchen man durch die gewöhnliche konz. reine Handelsschwefelsäure erhält. Eisenoxyd ist ein gegen mechanische und chemische Einflüsse sehr empfindlicher Katalysator, der leicht durch Arsen vergiftet wird. Vanadinpentoxyd zeigt eine scheinbar unbegrenzt lange unverändert bleibende Wirksamkeit. *Hz.*

Anton Skrabal. Zur Kinetik der Permanganat-Oxalsäurereaktion[2]). — Der Zerfall des *Manganioxalats* geht nach der Formel vor sich:

$$[Mn(OH)_3 . C_2O_4H_2] \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

die Oxydation der Oxalsäure wird durch die Manganiionen verursacht, demnach muß die Rk. I zerlegt werden:

$$[Mn(OH)_3 . C_2O_4H_2] \longrightarrow Mn^{\cdots} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (II)$$

$$Mn^{\cdots} + C_2O_4H_2 \longrightarrow Mn(OH)_2 + CO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (III)$$

Zusatz von Manganisalz erhöht nicht die Rk. Weder Erhöhung der Oxalsäurekonz. noch Verdünnung ändern den Geschwindigkeitskoëffizienten von I. Daraus folgt der unmeßbar rasche Verlauf von III. Nur aus II kann die Geschwindigkeit der elektrolytischen Dissoziation des Manganisalzes gemessen werden. Das Manganisalz darf nur in Form eines einzigen Komplexes vorhanden sein. Bei Abwesenheit von Manganosalz erfolgt die Oxydation der Oxalsäure durch Permanganat zunächst sehr langsam. Später bildet sich Manganisalz, und währenddessen tritt eine heftige Oxydation der Oxalsäure ein. Die Ursache der Koppelung dieser induzierten Oxydation ist die Bildung von Manganiionen. Mangansuperoxyd verhält sich gegenüber Oxalsäure wie Permanganat. *H. R.*

Maurice Prud'homme. Ätzen von Indigo mit Ferricyankalium und Ätznatron[3]). — Eine Lsg. von Ferricyankalium gibt bei längerem Kochen mit Kali das Gleichgewicht $K_6Fe_2(CN)_{12} + 2KOH \rightleftarrows 2K_4Fe_2(CN)_6 + H_2O_2$. Bei Ggw. reduzierender Stoffe, wie Glucose, Indigo usw., wird die Umwandlung eine vollständige. Versuche, diese Rk. zum Weißätzen von Küpenblau zu benutzen, ergaben nur bei hellerem und mittlerem Blau brauchbare Resultate. Über den Einfluß des Ferricyankaliums, des Alkalis und des Ferrocyankaliums auf die zur Indigoätzung nötige Zeitdauer ergab sich folgendes: Die Oxydationsgeschwindigkeit durch eine Mischung von Ferricyankalium und Natronlauge ist der Konz. der Natronlauge oder des Ferricyankaliums proportional, wenn nur einer der beiden Stoffe variiert wird. Die Oxydationsgeschwindigkeit durch Ferricyankalium, Natronlauge und Ferrocyankalium ist der Menge des letzteren umgekehrt proportional. Die Oxydationsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur. Über die Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 453—469. — [2]) Daselbst, S. 1—59. — [3]) Bull. soc. ind. Mulhouse 73, 294—297; Ref. Chem. Centr. 75, I, 408—409.

Indigo und Ferro- und Ferricyankalium läßt sich sagen: Eine neutrale Wasserstoffsuperoxydlsg. verwandelt die Ferro- in die Ferriverb. unter Freiwerden von Alkali. Setzt man zu einer alkalischen Ferricyankaliumlösung überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd, so wird die Lsg. schließlich farblos. Wasserstoffsuperoxyd entfärbt bei Ggw. von verd. Schwefelsäure ein mittleres Küpenblau (0,5 g Indigotin pro qm) bei 70° in etwa 15 Stunden, in der Kälte sehr langsam. In Ggw. von Alkali erfolgt die Entfärbung bei 70° bereits in $2^1/_2$ Std. Wird ein dunkles Küpenblau (2 g Indigo pro qm) mit einer Mischung von 1 bis 5 Proz. Ferricyankalium und 3 Proz. Natronlauge entfärbt, so beobachtet man folgendes: Das Blau wird zuerst dunkelviolett, trübt sich dann, wird rötlichviolett und zuletzt blaßrosa. Beim Waschen des Stoffes in fließendem W. färbt er sich durch Violett wieder lebhaft blau. Dunkle Küpenfärbung wird beim Erwärmen mit 2%iger Natronlauge rosa. In dieser Fl. kann man Baumwolle direkt färben; sie wird rosa und beim Waschen lebhaft blau. *Hz.*

James Henri Walton jr. Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds [1]). — Lösliche Jodide zersetzen H_2O_2 unter Ausscheidung von Jod und freiem Alkali. Die Reaktionsgeschwindigkeit des H_2O_2-Zerfalles ist eine Rk. erster Ordnung. Sie ist proportional der Konz. des als Katalysator wirkenden Jodions. Stoffe, welche mit dem Jodion Komplexe bilden, verzögern die Rk. Diese Verzögerung ist proportional der Konzentrationsabnahme des Jodions. Neutralsalze haben einen geringen Einfluß, Chloride einen beschleunigenden, Alkalien einen verzögernden. Jodate wirken nicht erhöhend, daher ist eine Zwischenbildung von Jodat aus Jodkalium ausgeschlossen, dagegen erfolgt eine intermediäre Bildung von unterjodiger Säure bzw. deren Salz, welches mit dem überschüssigen H_2O_2 unmeßbar schnell Jodionen zurückbildet unter Abspaltung von Sauerstoff. *H. R.*

G. Bredig. Die Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nachtrag [2]). — Walton führt in seiner Untersuchung über Jodionenkatalyse des H_2O_2 [3]) an, „daß man die Einw. des Jodats auf H_2O_2 als unmeßbar langsam ansehen kann". Dieser Passus bezieht sich, wie Vf. hervorhebt, nur auf den Vergleich nicht zu großer und äquimolekularer Konzz. von Jodid und Jodat, so daß die Wirkung des Jodats im Verhältnis zu der des Jodids vernachlässigt werden kann. In konz. Lsgg. wirkt auch Jodat langsam auf H_2O_2 ein, was im Einklang mit Beobachtungen von Tanatar steht. *H. R.*

C. Hugh Neilson und Owille H. Brown. Ionenwirkung auf die Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch Platinschwarz [4]). — Bei der Zers. von H_2O_2 durch Platinschwarz haben zugefügte Kationen im allgemeinen einen verzögernden, Anionen einen beschleunigenden Einfluß. Der verzögernde Einfluß des Kations wird mit Abnahme seiner Konz. geringer. Salze mit einwertigen anorganischen Anionen wirken mit Ausnahme der Fluoride ebenfalls verzögernd, während das Natriumsalz der Schwefelsäure, saure Phosphate und Salze organischer Säuren

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 185—222. — [2]) Daselbst 48, 368. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Amer. J. Physiol. 10, 225—228; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1634.

fördernd wirken. Die Beschleunigung der katalytischen Wirkung tritt in der Regel in $^1/_{64}$-norm. Lsg. am deutlichsten hervor. *Hz.*

Edith Gertrude Willcock. Über den Einfluß gewisser Salze und organischer Verbindungen auf die Oxydation von Guajacol[1]). — Der Einfluß von Salzen auf die *Oxydationsgeschwindigkeit von Guajacol* wird bestimmt durch die Natur des Anions. Alle Halogensalze beschleunigen die Rk., während Nitrate (mit Ausnahme von Kaliumnitrat) und Sulfate ohne Einfluß sind. Von den Halogensalzen haben die Jodide die größte Wirkung, dann kommen die Bromide, Chloride und zuletzt die Fluoride. Salze, die leicht Säure abhydrolysieren, beschleunigen nur wenig. Ganz reines $AlCl_3$ hat kaum einen beschleunigenden Einfluß, dagegen käufliches infolge seines Gehaltes an $FeCl_3$. Fettsäuren haben keine Wirkung, wohl aber einige Salze der niedrigen Glieder, wahrscheinlich infolge hydrolytischer Bildung von freier Base. Kohlenhydrate und Eiweiß sind ohne Einfluß. Formaldehyd wirkt beschleunigend nur infolge seiner Verunreinigungen. Kohlenhydrate und Globulin setzen die beschleunigende Wirkung von Salzen herab. Alkohole wirken beschleunigend. *Hz.*

Stefan Bugarszky. Über die Einwirkung von Brom auf Acetaldehyd in wässeriger Lösung[2]). — Brom und *Acetaldehyd* wirken in verd. wäss. Lsgg. aufeinander mit meßbarer Geschwindigkeit nach der Gleichung: $C_2H_4O + Br_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HBr + H_4C_2O_2$. Die Rk. verläuft nach bimolekularem Typus. Der entstehende Bromwasserstoff bindet einen Teil des Broms und inaktiviert ihn dadurch. So geht eine störende Nebenwirkung einher. Wird diese gebührend berücksichtigt, so werden Gleichungen erhalten, welche den Reaktionsverlauf in guter Übereinstimmung mit den Experimenten ausdrücken. Die Geschwindigkeitskonstante bei 25° hat den Wert $k = 1{,}205$, wenn man die Konz. in Molen pro l ausdrückt und als Zeiteinheit die Minute wählt. *H. R.*

O. Billeter. Ein Fall von Autoxydation[3]). — Bei der Zers. von *Dimethyldiäthylphenyldithiobiuret* durch Chlorwasserstoffsäure in Chlf.-Lsg. bildet sich eine stark rauchende, nach Phosphor riechende Fl. Dieser Körper ist *Dimethylxanthogenamid*, $SC.OC_2H_5.N(CH_3)_2$. Der Rauch entsteht durch Autoxydation, welche an der Luft sehr langsam, bei Ggw. von Natrium außerordentlich schnell verläuft. Man kann zwei Phasen annehmen: 1. Addition eines Mol. Sauerstoff unter Bildung eines Peroxydes $(CH_3)_2N.C_2H_5O.C.SO_2$; 2. Zerfall in Urethan und SO. Letzteres verbindet sich mit dem Alkali zum Teil zu Thiosulfat, teils zu Sulfit und Sulfat. In gleicher Weise verhalten sich die aliphatischen Homologen des Dimethylxanthogenamids, während kein anderes Derivat der Thiocarbonsäure diese Erscheinung zeigt. *H. R.*

Paul Sabatier und Alph. Mailhe. Direkte Reduktion aromatischer Halogenderivate durch fein verteiltes Nickel und Wasserstoff[4]). — Aromatische Halogenderivate lassen durch Wasserstoff bei Ggw. von Nickel die substituierenden Halogenatome durch Wasserstoff ersetzen, ohne daß eine Addition von Wasserstoff stattfindet. Die Versuche beziehen sich auf Chlor-, Brom- und Jodderivate des Benzols, Toluols,

[1]) Chem. News **90**, 275. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 63—86. — [3]) Arch. ph. nat. [4] **17**, 436—437. — [4]) Compt. rend. **138**, 245—248.

Phenols und Anilins. Die Reduktionen müssen oberhalb 270° ausgeführt werden und verlaufen bei den chlorierten Verbb. am leichtesten, bei den jodierten am schwersten, bei denen viel freier Wasserstoff nötig ist. Dazu bemerkt Berthelot[1]), daß er im Jahre 1868 Reduktionen mit Jodwasserstoff ausgeführt hat. Roter Phosphor, Phosphorjodid und Jodphosphonium wirken dabei schädlich, weil sich Gleichgewichte und eigenartige Phosphorverbb. bilden. *Hz.*

Paul Sabatier und Alph. Mailhe. Einwirkung von reduziertem Nickel in Gegenwart von Wasserstoff auf die Halogenderivate der Fettreihe[2]). — Im Gegensatz zu der Einw. von Wasserstoff bei Ggw. von red. Nickel auf halogenierte aromatische Verbb.[3]) verläuft die Rk. bei halogenhaltigen Fettkörpern. Bei letzteren wird das Halogen stets eliminiert, aber es wird niemals durch Wasserstoff ersetzt; sondern man kommt entweder zu ungesättigten Verbb. oder zu einem völligen Zerfall des Mol. Die Versuche beziehen sich auf mono-, di- und polyhalogenierte Verbb. *Hz.*

Heinrich Goldschmidt und Kristian Ingebrechtsen. Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre[4]). — Die Red. eines Nitrokörpers durch Zinnchlorür erfolgt nach einer Reaktionsgleichung, nach welcher eine Rk. zehnter Ordnung vorliegen sollte. Die Versuche mit konstanter Salzsäurekonz. und variierenden Mengen von Nitrokörper und Zinnchlorür stellen jedoch eine Rk. zweiter Ordnung dar. Das erste Reaktionsprod. ist eine Nitrosoverb., die unendlich rasch red. wird. Mit wachsender Säurekonz. steigt die Geschwindigkeit der Red., und zwar proportional; daraus folgt, daß das Stannoion $Sn^{\cdot\cdot}$ nicht die Wirkung ausübt, vielmehr ist das Anion $SnCl'_3$ das wirksame Agens. Bei den entsprechenden Bromversuchen ist die Geschwindigkeitskonstante beinahe 8 mal so groß als bei den Chlorversuchen. Hierbei ist offenbar das Halogen ohne Einfluß, weil die Werte für die elektromotorische Kraft einer Kette mit Zinnchlorür bzw. Zinnbromür nahezu identisch sind. *H. R.*

J. Schürr. Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Auflösung von Salzen in ihren wässerigen Lösungen[5]). — Im Anschluß an Untersuchungen über die Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfersulfat und Chromalaun werden mehrere gesetzmäßige Beziehungen aufgestellt. Außer den bekannten Korrosionsfiguren, die auf der Oberfläche eines Kristalls unter dem Einflusse des Lösungsmittels auftreten, werden die sogenannten „Konvektionsstreifen" beobachtet. Diese bestimmen die Konvektionsströme der Fl., ihre Form hängt nur von der jeweiligen Lage des Kristalles im Lösungsmittel, nicht von seiner kristallographischen Natur ab. Für die Korrosionsfiguren gilt das Umgekehrte. Der Einfluß der Konvektionsströme muß stets der gleiche sein, weil die Konvektionsstreifen, die nacheinander auf den verschiedenen Flächen entstehen, ganz identisch sind. Geringe mechanische Rührung der Fl. bringt keine merkliche Änderung der Resultate hervor. Für den Einfluß der Konz. des Lösungsmittels wird folgendes Gesetz aufgestellt:

---

[1]) Compt. rend. **138**, 248—249. — [2]) Daselbst, S. 407—409. — [3]) Siehe vorstehendes Referat. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 435—466; vgl. JB. f. 1903, S. 237. — [5]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 245—306.

Die Auflösungsgeschwindigkeit eines Salzes in seiner eigenen Lsg. ist proportional der Differenz der Logarithmen der Maximalkonz. und der tatsächlichen Konz. In gewissen Fällen kann an Stelle der Differenz der Logarithmen die Differenz der Konzz. treten. Dieses logarithmische Gesetz gilt nicht für sehr große Verdünnungen. Die Untersuchungen über die Auflösung eines Salzes in der Lsg. eines anderen, das mit dem ersteren ein Ion gemeinsam hat, ergaben keine genauen gesetzmäßigen Beziehungen. Bedeutend größer als der Einfluß des Säureradikals ist der des Metalles, besonders von Kalium und Ammonium. Für den Einfluß der Temperatur wird eine Gleichung angegeben. *H. R.*

Kaufman G. Falk und C. E. Waters. Über die Einwirkung von trockener, in wasserfreiem Benzol aufgelöster Chlorwasserstoffsäure auf trockenes Zink [1]). — Kahlenberg hat im Jahre 1902 angegeben, daß trockene, in trockenem Bzl. gelöste HCl auf Zink einwirkt, obgleich die Säurelsg. in Bzl. keine elektrische Leitfähigkeit zeigt. Die Einw. hörte auf, sobald ein Überzug von Chlorid gebildet war. Da es nach der Kahlenbergschen Versuchsanordnung nicht ausgeschlossen war, daß noch geringe Feuchtigkeitsmengen zugegen waren, so wurden diese Versuche von den Vff. mittels völlig aus Glas zusammengeschmolzener App. wiederholt. In dem App. von Falk entwickeln sich an Zink geringe Gasmengen, die aber zum Messen zu gering waren; nach 2 Std. wurde die Gasentw. langsamer, nach 3 Std. hatte sie völlig aufgehört. Das Zink war dann mit einer schützenden Schicht von Chlorid bedeckt, die sich bei Ggw. einer geringen Feuchtigkeitsmenge noch schneller bildet, so daß die Einw. früher aufhört. Bei der Versuchsanordnung von Waters zeigte sich ebenfalls eine geringe Gasentw. Bei ganz reinem Zink kamen die Gasbläschen nur von bestimmten Stellen, wo durch Unreinheiten (vielleicht Eisen) elektrische Ströme entstehen konnten. *Hz.*

A. Hantzsch. Über Absorptionsgeschwindigkeiten zwischen festen und gasförmigen Stoffen [2]). — Die Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, mit Hilfe der Absorption von NH_3 und HCl durch Basen und Säuren nach den Gleichungen $X.OH + H_3N \rightarrow XO.NH_4$ und $R_1R_2R_3N + HCl \rightarrow R_1R_2R_3NHCl$ echte Säuren X.OH von Pseudosäuren $X{<}^{O}_{H}$, und ebenso echte Basen von Pseudobasen auch im festen Zustande zu unterscheiden, da infolge des Umstandes, daß die Salzbildung bei den Pseudokörpern keine einfache Addition ist, sondern ihr eine intramol. Umlagerung vorausgeht, nur im ersten Falle die Verfolgung der Rk. zu einer Absorptionskonstanten führt, im zweiten hingegen nicht, wie an anderer Stelle noch dargelegt werden soll. — Wiewohl für eine homogene Rk. nach Nernst [3]) die Anwendung der für heterogene Systeme gültigen Gleichungen der Reaktionsgeschwindigkeit der theoretischen Grundlage entbehrt, wurden die Absorptionskonstanten dennoch nach den bekannten Gleichungen der Reaktionskinetik im homogenen System berechnet, da es hier nicht so sehr auf die Bedeutung der Konstanten ankam, als vielmehr auf den Umstand, daß überhaupt aus dem Reaktionsverlaufe eine Konstante

---

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 398—410. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 289—329. — [3]) Daselbst **47**, 52; dieser JB., S. 306.

berechnet werden konnte. Waren die Versuchsbedingungen so getroffen, daß — zunächst für die Absorption von NH_3 — die Konz. des letzteren als konstant vorauszusetzen war, was bei der Absorption in einer Atmosphäre von absolutem NH_3 oder von mit Luft verd. NH_3 bei großem Überschuß des zu absorbierenden Gases eintritt, so geschah die Berechnung der Konstante nach der für Rkk. erster Ordnung, anderenfalls aber nach der für Rkk. zweiter Ordnung gültigen Beziehung. Die feste Substanz, von der stets ein Millimol abgewogen wurde, wurde mit Glaspulver oder Glaswolle fein zerrieben und in einem Glasröhrchen in die betreffende Atmosphäre eingeführt. Der App. für Rkk. erster Ordnung in absolutem NH_3 oder für solche zweiter Ordnung im luftverd. NH_3 bestand im wesentlichen aus einem Eudiometer, während der App. für Rkk. erster Ordnung in verd. NH_3 komplizierter Natur war und auch nur für NH_3, nicht aber für HCl Verwendung finden konnte. Bei starken Säuren, deren Absorptionsverhältnisse zunächst nur unter Reaktionsbedingungen zweiter Ordnung untersucht wurden, zeigt sich zwischen Dissoziations- und Absorptionskonstante kein näherer Parallelismus. Von Benzoësäure zu o-Chlorbenzoësäure steigt K um das 22fache, die Absorptionskonstante um kaum das 3fache; die K für Mono- und Trichloressigsäure verhalten sich wie 1 : 1000, die Absorptionskonstanten wie 6,5 : 9. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen einem Gas und einem festen Körper besitzt eben eine obere Grenze und wird daher für Stoffe mit großen Absorptionskonstanten um so geringere Differenzen zeigen, je mehr sich die Konstanten dieser Grenze nähern. Übrigens erhält man selbst in absolutem NH_3 bei starken Säuren befriedigende Konstanz, vorausgesetzt, daß nicht „Absorptionen mit Hindernissen“ vorliegen, zu denen durch die Absorption hervorgerufene Störungen in der Oberflächenbeschaffenheit, Veränderungen in der Konsistenz, Volumvergrößerung bei Übergang der Säuren in ihre NH_4-Salze gehören. Auch hier besteht zwischen K und Absorptionskonstante kein näherer Zusammenhang; bei Oxalsäure und Phtalsäure ist sogar das Größenverhältnis zwischen beiden Konstanten gerade ein entgegengesetztes. — Hingegen kann bei schwachen und sehr schwachen Säuren die ermittelte Absorptionskonstante als relatives Maß für deren Stärke gelten, sofern nur die Absorption nicht in absolutem NH_3 vor sich geht, wo die Absorption wesentlich ein physikalischer (Diffusions-) Vorgang ist, der durch die chemische Natur (Stärke) der Säuren wenig beeinflußt ist. Im übrigen bildet aber die Absorptionskonstante schwacher Säuren ein sehr wichtiges Hilfsmittel zur Beurteilung deren Stärke, welche gerade dort mit Erfolg angewendet werden kann, wo sich K durch die Leitfähigkeit überhaupt nicht mehr ermitteln, höchstens noch durch die Hydrolyse ihrer Alkalisalze berechnen oder schätzen läßt. Auch innerhalb sehr schwacher Säuren kennzeichnen sich die Stärkeunterschiede deutlich in dem Unterschiede der Absorptionskoëffizienten. Die Reihenfolge derselben für β-Naphtol, α-Naphtol, Pseudocumenol, p-Kresol, Phenol und p-Bromphenol entspricht genau der Reihe der K-Werte dieser Säuren. Auch auf diesem Wege erkennt man, daß durch Zunahme der Methylgruppen die Phenole immer schwächer werden. Von den mehrwertigen Phenolen ergibt Hydrochinon, das 2 NH_3 absorbiert, nur so lange eine gute Konstante, bis 1 Mol. NH_3 absorbiert ist. — Die Absorption von

HCl durch feste Amine wurde teils in absoluter HCl (Rk. erster Ordnung), teils in verd. HCl (Rk. zweiter Ordnung) untersucht. Die letzteren Konstanten sinken stark bei wachsender Verdünnung der HCl mit Luft, sind aber für jede Verdünnung gut konstant. Jedenfalls ist sichergestellt, daß die echten Säuren und Basen (zum Unterschied von Pseudosäuren und -basen) Absorptionskonstanten ergeben; diese Konstanz, nicht deren absoluter Wert ist für den Zweck vorliegender Untersuchung das Wesentliche. *E. A.*

C. A. Lobry de Bruyn und Alph. Steger. Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit der Ätherbildung, Verteilung von Natrium zwischen Wasser und Methyl- bzw. Äthylalkohol[1]). — Die Umsetzung von Jodmethyl und Alkoholat zu Äther und Jodid läßt sich über das ganze Gebiet Alkohol-Wasser bis zum Natron verfolgen. Die entsprechende Rk. mit Jodäthyl geht nur bis zu Gemischen mit 30 bis 40 Proz. Alkohol. Der Zusatz von Wasser zum Äthylalkohol erniedrigt die Konstante, beim Methylalkohol steigt sie, erreicht bei 30 Proz. W. ein Maximum und fällt nachher. Aus den Versuchen über Substitutionsgeschwindigkeiten von o-Dinitrobenzol und CH_3J bzw. C_2H_5J in A.-W.-Gemischen, welche Natrium gelöst enthalten, geht hervor, daß das Metall zum größten Teil als Alkoholat anwesend ist. Dieser Schluß wird durch Versuche, sowie anderweitige Überlegungen bestätigt. *H. R.*

C. A. Lobry de Bruyn und S. Tijmstra Bz. Über den Mechanismus der Ätherbildung aus Halogenalkyl bzw. Halogendinitrobenzol und Alkoholat[2]). — Betreffs der Dynamik der fraglichen Rkk., z. B. $CH_3J + NaOCH_3 \longrightarrow NaJ + (CH_3)_2O$, waren bisher Theorie und Versuche nicht in Einklang zu bringen, zumal wenn man der Ansicht von Nef folgt, daß die Rk. $CH_3J \longrightarrow CH_2< + HJ$ vorangeht, deren Geschwindigkeit die maßgebende sein müßte. Vff. nehmen an, daß die Alkylhaloide in alkoh. Lsg. in sehr geringem Grade elektrolytisch dissoziiert sind, und daß diese elektrolytische Dissoziation die Umsetzungen beherrscht. Dadurch wird sowohl der bimolekulare Charakter der Rk., als das Variieren der Geschwindigkeitskonstanten mit der Konz. von Versuch zu Versuch erklärt. Die Tatsache, daß während je *eines* Versuches die Geschwindigkeitsmessung Konstanten ergibt, ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß 2 entgegengesetzte Wirkungen sich gerade aufheben: die Zunahme der Ionisation des Alkyljodids infolge der Abnahme seiner Konz. und die Zurückdrängung seiner Ionisation durch das entstehende Na-Haloid. *A.*

Arthur Slator. Chemische Dynamik der Reaktionen zwischen Natriumthiosulfat und organischen Halogenverbindungen. I. Halogenalkyle[3]). — Halogenalkyle bilden mit Thiosulfat Ester nach der Gleichung $Na_2S_2O_3 + RJ = NaRS_2O_3 + NaJ$. Diese Rk. kann messend verfolgt werden dadurch, daß man bekannte Mengen Natriumthiosulfat und Halogenalkyl zusammenbringt und von Zeit zu Zeit die Menge des noch unverbundenen Thiosulfats durch Titration mit Jodlsg. bestimmt. In den meisten Fällen ist der Reaktionsverlauf bimol., manchmal auch monomol. Kleine Veränderungen in den Werten der Reaktionskonstanten

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 336—340. — [2]) Daselbst **50**, 436—442. — [3]) Chem. Soc. J. **85**, 1286—1304; Chem. News **90**, 252.

mit der Verdünnung lassen darauf schließen, daß das Thiosulfation die Geschwindigkeit bestimmt; eine Dissoziation des Halogenalkyls ist unwahrscheinlich. Die Geschwindigkeiten bei Alkyl-jodid, -bromid und -chlorid verhalten sich wie $1:1:{}^1/_{40}$. Die Rk. verläuft wahrscheinlich stufenweise. Die Aktivität von Äthylverbb. ist viel kleiner als die der Methylverbb. Substitution von Wasserstoff durch Jod erhöht die Geschwindigkeit, durch Brom viel weniger, während Eintritt von Chlor die Geschwindigkeit wahrscheinlich erniedrigt. *Hz.*

Katharine Alice Burke und Frederick George Donnan. Chemische Dynamik der Jodalkyle[1]). — Es wird die Rk. zwischen Silbernitrat und *Jodalkyl* in absolutem Alkohol bei verschiedenen Konzz. untersucht. Die Rk. ist bimol., der Geschwindigkeitskoëffizient *k* hängt von der Anfangskonz. der reagierenden Stoffe ab, in äquivalenten Lsgg. wächst er mit der mol. Anfangskonz. Die Änderung von *k* wird hauptsächlich vom Silbernitrat beeinflußt. Bei gleicher Anfangskonz. des Silbernitrats nimmt *k* mit steigender Konz. des Äthyljodids ab, aber die Abnahme ist klein im Verhältnis zu der durch Silbernitrat hervorgerufenen Zunahme. Eine stichhaltige Erklärung für die Änderung von *k* kann nicht gegeben werden. Ähnliche Untersuchungen hat eine Reihe anderer Forscher angestellt, aber ihre Theorien können die hier vorliegenden Resultate nicht vollständig erklären. Nach den Geschwindigkeitskoëffizienten in absolutem Alkohol geordnet ist die Reihenfolge der Jodalkyle in absteigender Richtung Isopropyl, Äthyl, n-Propyl, Methyl, n-Butyl, Isoamyl, Isobutyl. Diese Reihenfolge ist die gleiche für das Verhältnis der Ausscheidung von freiem Jod in alkoh. Lsg. unter dem Einflusse von Luft und Licht; die einzige Ausnahme bildet Methyljodid. Dagegen stimmen mehrere andere kinetische Untersuchungen in mancher Hinsicht mit dieser Beobachtung nicht überein. Im Vergleich mit solchen Resultaten reagiert Isopropyljodid mit abnorm großer, Methyljodid mit abnorm kleiner Geschwindigkeit. Demnach erscheint es unmöglich, die Rk. der Alkylhaloide auf ein und dieselbe Ursache zurückzuführen. Berücksichtigt man nicht die Kinetik der Rk., sondern nur die entstehenden Endprodd., Äther und Salpetersäure, so kann man sowohl eine Ionenrk., wie auch z. B. eine Alkyliden- und Alkylendissoziation annehmen. *H. R.*

Franz Goldschmidt. Zur Theorie der Verseifung[2]). — Aus der Hydrolyse der Fettsäureester hat Euler den Schluß gezogen, daß die Ionisation der Ester nicht in gewöhnliche Säureanionen und Alkylkationen, sondern in positive Acyl(RCO)ionen und Alkoxylanionen erfolgt. Aus der Untersuchung des Mechanismus der *Verseifung von Fetten* mit alkoh. Lauge ergibt sich die gleiche Folgerung. Bei der Verseifung eines *Triglycerids* mit Natriumalkoholat bildet sich Natriummonoglycerat und Fettsäureäthylester. Diese Rk. geht momentan vor sich, wodurch sie als Ionenrk. gekennzeichnet ist. Das Fettsäureradikal ist im Glycerid nicht als Anion enthalten, sondern fungiert als Kation $(RCO)^{\cdot}$. Die Rk. geht von $(RCO)^{\cdot}$ und $OC_2H_5{}'$ aus und führt zu Seife bzw. deren Ionen. Bei dieser primären Ionenrk. wird die freie Base $(RCO^{\cdot}-OH')$

[1]) Chem. Soc. J. 85, 555—589. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 221—222.



durch Alkali frei. In dieser Acylbase wird eine intramol. Umlagerung angenommen. Die Konstitution der Acylbase wäre folgende:

$$R-C\equiv O-OH \longrightarrow (R-C\equiv O)^{\cdot} + OH',$$

der Fettsäure dagegen:

$$R-C\lessgtr^{O}_{OH} \longrightarrow \left(R-C\lessgtr^{O}_{O}\right)' + H^{\cdot}.$$

Mit dem Fortschreiten der Umlagerung schreitet auch die Ionenrk. infolge Gleichgewichtsstörung fort. Mit der Systematik der Carbonsäurederivate läßt sich die Annahme einer kationischen Gruppe $(R-C\equiv O)^{\cdot}$ ebenfalls gut in Einklang bringen. *H. R.*

Walther Löb. Bemerkung über Ionenreaktionen in der organischen Chemie [1]). — Eine Arbeit von Goldschmidt über die Theorie der Verseifung [2]) veranlaßt den Vf., auf einen früheren eigenen Vortrag hinzuweisen, in dem die Annahme erörtert wurde, daß auch die organischen Rkk. Ionenrkk. sind. Zur Deutung der Esterbildung im Sinne der Dissoziationstheorie wurde eine zweifache Dissoziation der Säure angenommen, eine Wasserstoff- und eine Hydroxyldissoziation, so daß eine Säure als amphoterer Elektrolyt erscheint: $RCOOH \longrightarrow RCOO' + H^{\cdot}$ und $RCO^{\cdot} + OH'$. Das Anion $RCOO'$ repräsentiert mit dem Kation $RCO^{\cdot}$ das Säureanhydrid, das mit Alkohol den Ester gibt. Dabei scheint eine intermediäre Anhydridbildung vorauszugehen. Auch die leichte Austauschbarkeit des Säurehydroxyls begründet die Spaltung von Säure in Säurekation und Hydroxylanion. *H. R.*

A. Quartaroli. Über Reaktionsgeschwindigkeiten in wässeriger Lösung nahe beim Punkte der maximalen Dichte [3]). — Die innere Reibung des Wassers in der Nähe der Temperatur des Dichtemaximums ändert sich unregelmäßig, und es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeiten innerhalb dieses Temperaturintervalles Unregelmäßigkeiten zeigen. Um diese Unregelmäßigkeiten zu verfolgen, werden die Verseifungen von *Methyl-* und *Äthylacetat* zwischen 0 und 20° in kleinen Temperaturintervallen studiert, und zwar sowohl in rein wäss. Lsg. als auch bei Zusatz von Methyl- und Äthylalkohol, die die Temperatur des Dichtemaximums verschieben. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird durch eine Gleichung von der Form $\log k = a + bt$ dargestellt, und a und b werden aus Versuchen zwischen 10 und 20° abgeleitet. Diese Gleichung, die für ein weites Temperaturgebiet über 10° gilt, versagt unter 10° völlig; auch wenn man die Konstanten aus Versuchen zwischen 1 und 20° berechnet, gibt die Gleichung schlechte Resultate. Ebensowenig gelten auch die von anderen Autoren aufgestellten Gleichungen für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Der Alkoholzusatz erhöht die innere Reibung. Die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats wird durch den Zusatz verringert, die des Äthylacetats kaum verändert. *Hz.*

C. Hugh Neilson. Hydrolyse und Synthese von Fetten durch Platinschwarz [4]). — Ein Vergleich der Hydrolyse und Synthese von

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 367—368. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 505—516. — [4]) Amer. J. Physiol. **10**, 191—200; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1633—1634.

Fetten durch Lipase und Platinschwarz ergibt, daß Platinschwarz Äthylbutyrat etwas langsamer wie Lipase spaltet. Die Wirkung wächst mit der Konz. an Platinschwarz, mit der Zeit und der Temperatur. Das Temperaturoptimum bei Lipase liegt bei 45°, das bei Platinschwarz bei 50°. Die Rk. ist von der Konz. des Äthylbutyrats unabhängig. Antiseptika beeinflussen die Katalyse durch Platinschwarz ebenso wie die durch Lipase. Nur Fluornatrium, das ein starkes Gift für die Lipase ist, schwächt die Platinwirkung nur wenig; umgekehrt verhält sich Blausäure. Die Wirkung des Platinschwarz auf Äthylbutyrat ist reversibel. *Hz.*

J. W. Mellor und L. Bradshaw. Die Kinetik der Zuckerinversion [1]). — Für die Geschwindigkeit der *Inversion von Rohrzucker* wird gewöhnlich nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(a - x)$ angenommen. k ist jedoch nicht konstant, sondern wächst bis zu einem Maximalwert an. Folglich kann die Rk. keine einfache sein, wie sie durch die monomol. Gleichung ausgedrückt wird. Ggw. von Dextrose und Lävulose z. B. hat jedoch fast keinen Einfluß auf die Konstanz von k. Dagegen wäre es möglich, daß die gebildete Dextrose und Lävulose birotierend entstehen, so daß außer der Rk. erster Ordnung noch 2 gleichfalls monomol. Nebenrkk. beteiligt sind, für welche eine Reihe von Gleichungen zur Berechnung der Konstanten abgeleitet werden. *H. R.*

Fr. Plzák und B. Hušek. Die Inversion des Rohrzuckers, hervorgerufen durch Platinmetalle [2]). — Die *Inversion des Rohrzuckers* wird durch die Platinmetalle beschleunigt, nur Palladium verzögert die Rk. Die Vff. finden, daß diese Wirkung nur von gewöhnlichem Palladium ausgeübt wird; an der Luft geglühtes Metall verlangsamt nicht mehr in dem Grade wie gewöhnliches. Oxydfreies Palladium wirkt zuerst verzögernd, nach einiger Zeit dagegen beschleunigend. Die Hauptursache für die Verlangsamung der Inversion sind Verunreinigungen des Palladiums, besonders Zink. Das beste Resultat der Inversionsbeschleunigung wird mit bei 100° getrocknetem Metall erzielt, sowohl in säurehaltigen wie -freien Rohrzuckerlösungen. Die katalytische Wirkung des Platins ist bedeutend größer als die des Palladiums; Iridium dagegen wirkt schwächer. Ihre Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, daß sie an der Luft sich teilweise in Oxyde verwandeln, und daß diese in die Zuckerlsg. übergehen und die Inversion verursachen. Damit steht im Einklang, daß die Wirksamkeit des Palladiums bei längerem Erhitzen zunimmt. *H. R.*

Hans Euler. Zur Theorie katalytischer Reaktionen [3]). — Die Dissoziationskonstanten des Rohrzuckers wurden von Kullgren [4]) auf Grund der Annahme berechnet, daß Rohrzucker als Säure dissoziiert. Vf. zeigt die Unrichtigkeit dieser Annahme, weil Säuren die *Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers* vergrößern, während nach der Theorie Kullgrens umgekehrt eine Abnahme zu erwarten wäre. Vielmehr kann der Rohrzucker einmal wie ein Salz in ein organisches Anion und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 353—358. — [2]) Daselbst 47, 733—739. — [3]) Daselbst, S. 353—356. — [4]) JB. f. 1903, S. 230.

ein organisches Kation zerfallen, andererseits wie eine Base in OH' und das Kation $C_{12}H_{21}^{\cdot}O_{11}$. Die Inversion des Rohrzuckers durch Säuren kann man durch die Annahme erklären, daß die Inversionsgeschwindigkeit durch die Konz. der Saccharosekationen bedingt ist. Aus der Hydrolysengleichung *k* . [Salz] = [Säure] . [Base] ergibt sich die Konz. des Saccharosesalzes proportional der Säurekonz. Daraus folgt die Proportionalität der Konz. der reagierenden Rohrzuckermoll. und der Konz. der Säure, die der Beziehung zwischen Wasserstoffionenkonz. und Inversionsgeschwindigkeit entspricht. *H. R.*

C. S. Hudson. Die Hydratation von Milchzucker in Lösung[1]. — In Fortsetzung einer früheren Arbeit[2]) studiert Vf. die *Dynamik* der Rk.: Milchzuckerhydrat ⇄ Milchzuckeranhydrid + H_2O. Das Anhydrid wird durch Kristallisation oberhalb 95° gewonnen und ist von einem anderen, beim Erhitzen gewöhnlichen Michzuckers entstehenden Anhydride wohl zu unterscheiden. Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeiten gelang dem Vf. auf 3 verschiedenen Wegen. 1. Die Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der *Multirotation* frisch bereiteter Lsgg. ergibt, wie die mathematische Ableitung aus der Gleichung der unvollständigen Rkk. erster Ordnung zeigt, die Summe der Geschwindigkeitskonstanten der beiden inversen Rkk., und zwar gleichviel, ob man vom Hydrat oder Anhydrid ausgeht. 2. Bei Bestimmung der Löslichkeit des Hydrates wird Sättigung an diesem erreicht, ehe eine merkliche Menge Anhydrid gebildet ist; bei weiterem Schütteln geht aber die Auflösung weiter, bis die Anhydridkonz. mit der Sättigungskonz. des Hydrates im Gleichgew. ist. Aus der Anfangs- und *Maximallöslichkeit* ergibt sich die Gleichgewichtskonstante, aus dem zeitlichen Verlaufe der Auflösung lassen sich die Einzelwerte der beiden Geschwindigkeitskonstanten ableiten. 3. Bei *Kristallisation* übersättigter Lsgg. tritt das Umgekehrte ein als bei der Auflösung, und man kann unter geeigneten Bedingungen aus der Kristallisationsgeschwindigkeit die Konstanten berechnen. Die verschiedenen Methoden führten zu gut übereinstimmenden Werten der Geschwindigkeitskonstanten (k_1 für Wasserabspaltung, k_2 für Hydratation); $K = k_1 : k_2$ ist die Gleichgewichtskonstante. Die Zahlen beziehen sich auf dekadische Logarithmen.

	Kristallisation	Löslichkeit			Multirotation
	k_2	K	k_1	k_2	$k_1 + k_2$
0°	0,0105	1,35	0,0172	0,0127	0,0304
15°	—	1,44	0,0933	0,0648	0,178
25°	—	1,51	0,279	0,185	0,475

Durch Basen wird die Rk. beschleunigt. Die Methode, Gleichgewichte durch Bestimmung der „Maximallöslichkeit" zu studieren, wird allgemein da anwendbar sein, wo die Rkk. in Lsg. langsam verlaufen. Die eigentliche Sättigung kann unter günstigen Bedingungen (sehr viel

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1065—1082; Zeitschr. physik. Chem. 50, 273—290. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 44, 487; JB. f. 1903, S. 108.

Bodenkörper) bei den meisten Stoffen bei 0° in weniger als 15 Min. erreicht werden. Dies gelang selbst für As_2O_3 bei 25°, wenn Glasperlen zugesetzt wurden. *A.*

G. Bredig und Ernst Stern. Die Cyanionenkatalyse bei der Benzoinbildung[1]). — Die *Kondensation des Benzaldehyds zu Benzoin* findet nach der Gleichung $2C_6H_5COH = C_6H_5COCH(OH)C_6H_5$ unter dem katalysierenden Einflusse von Cyankalium und anderen Cyaniden statt. Durch quantitative Versuche bei 60° in alkoh. Lsg. ergab sich, daß die kinetische Reaktionsgleichung in bezug auf den Benzaldehyd zweiter Ordnung ist, d. h. die Geschwindigkeit der Rk. ist proportional der zweiten Potenz der Benzaldehydkonz. bei konstanter Cyankaliummenge. Die Geschwindigkeitskonstante ist direkt proportional der Konz. des Cyankaliums; da diese Katalysenkonstante auch für andere Cyanide gleich groß ist, so folgt, daß die Cyan*ionen* allein den katalytischen Einfluß bewirken. Durch Zusatz von Stoffen, welche mit den Cyanionen Komplexe bilden, wird die Geschwindigkeit erniedrigt. Wasserzusatz zur alkoh. Lsg. erhöht die Geschwindigkeit, in Methylalkohol ist sie nur halb so groß wie in gleichprozentigem Äthylalkohol. Ein geringer Überschuß von freiem Alkali zeigt keine steigernde Wirkung der Geschwindigkeit. Die Kinetik der Cyanionenkatalyse läßt sich durch die Annahme der Bildung eines intermediären Mandelsäurenitrilions aus Benzaldehyd und Cyanion und weiterer Kondensation dieses neuen Ions mit überschüssigem Aldehyd zu Benzoin unter Rückbildung des Cyanions sehr anschaulich und befriedigend erklären. *H. R.*

R. J. Friswell. Beobachtungen an einigen kontinuierlichen intramolekularen und zuerst umkehrbaren Umlagerungen innerhalb sehr langer Zeiträume[2]). — Vf. hat die sehr langsame Einw. des *Amidoazobenzols* auf Salze des Anilins bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb sehr langer Zeiträume studiert. Aus dem nicht übermäßig systematischen Material, auf dessen Einzelheiten im Original verwiesen werden muß, ist folgendes zu entnehmen. Wird ein Gemisch von der freien gelben Base mit Anilinchlorhydrat und Wasser ganz kurze Zeit gekocht, so löst sich die Base auf; beim Erkalten kristallisiert sie aus, untermischt mit einigen blauen Kriställchen des Chlorhydrates. Diese nehmen langsam an Menge zu, bis in etwa 16 Tagen die Umwandlung vollendet ist. Nach einiger Zeit wurde dieselbe Flasche nochmals zum Sieden erhitzt; hierbei stellte sich der status quo vollkommen wieder ein, freie Base mit einigen Kristallen des Chlorides. Die Umwandlung geht nun genau wie vorher von statten, nur mit dem Unterschiede, daß sie jetzt in 7 Tagen vollendet ist. Unterläßt man das Kochen, so erscheinen die Nadeln erst in einigen Tagen; die totale Umwandlung vollzieht sich aber im gleichen Zeitraume. Anwesenheit von freiem Anilin verzögert die Rk. wesentlich, 1 Mol. so weit, daß sie erst nach 4 Mon. einsetzt und nach 10 Mon. vollendet ist. Mit Anilinsulfat und -nitrat tritt keine Rk. ein, ebensowenig mit Ammoniumchlorid. Nach längeren Jahren tritt eine andere Umsetzung hinzu, die Bildung eines Indulinfarbstoffes, die 4 bis 10 Jahre in Anspruch nimmt. *Hz.*

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 582—586. — [2]) Chem. News **89**, 196 u. 207.

J. Potter van Loon. Einige Beobachtungen über die Benzidinumlagerung[1]). — Vf. macht Angaben über die Herstellung seines Versuchsmaterials. Zur analytischen Bestimmung von *Benzidin* wird die Schwerlöslichkeit des Sulfates benutzt. Dasselbe wird aus HCl-saurer Benzidinlsg. durch K_2SO_4 in der Hitze gefällt, nach 1 Tage filtriert und gewogen. Für den in Lsg. gebliebenen Teil des Sulfates muß eine Korrektur angebracht werden. Das Benzidinsulfat kann man auch wie eine Säure titrieren. — Um das Verhältnis zu ermitteln, in welchem die Isomeren *Benzidin* und *Diphenylin* aus *Hydrazobenzol* entstehen, werden gewogene Mengen Hydrazobenzol in kleinen Fläschchen mit verd. Säure versetzt und nach dem Verjagen der Luft durch CO_2 im Thermostaten bewegt, bis das Hydrazobenzol gelöst ist. Es werden untersucht die Einflüsse der Säurekonz. in wäss. und alkoh. Lsgg., des Lösungsmittels, der Natur der Säure, der Temperatur. — Vf. vermutet, daß die Rk. nach dem Schema: $C_6H_5NH{-}NHC_6H_5 + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl} = N\overset{+}{H}_3C_6H_4{-}C_6H_4N\overset{+}{H}_3 + 2\overline{Cl}$ verläuft. Es müssen dann die H-Ionen für die Geschwindigkeit maßgebend sein. Die Geschwindigkeitsversuche werden in HCl-Lsgg. in 50%igem A. bei 25° ausgeführt. Hydrazobenzol wird als Pulver in solcher Menge zugegeben, daß es während des Versuches stets als Bodenkörper vorhanden ist. Nach bestimmten Zeiten werden dann in Proben die gebildeten Benzidinmengen ermittelt. Für das nach der Entnahme der Probe entstehende Benzidin wird eine Korrektion angebracht. Die Gleichung ist $\frac{d\,C_\beta}{d\,t} = k\,C^2_{HCl}$, weil die Konz. des Hydrazobenzols konstant ist. Nach Umformung und Integration wird die Gleichung $x:[t\,a\,(a - 1{,}205\,x)] = k$ (t Zeit, a Anfangskonz. von HCl, x Benzidinkonz. zur Zeit t). Bei späteren Versuchen wird verd. A. genommen, weil die Sättigung an Hydrazobenzol nicht zuverlässig ist, in verd. A. aber die geringere Löslichkeit einen nur nebensächlichen Einfluß hat. Dieselbe Konstante wird dann bei HNO_3 und Dichloressigsäure ermittelt. Der Vergleich dieser Konstanten mit denen der HCl zeigt, daß die H-Ionen das eigentlich Wirksame sind und die Geschwindigkeit der Umlagerung durch ihre Konz. bestimmt wird. Nach den Versuchen hält Vf. für wahrscheinlich, daß das Hydrazobenzol zuerst ein Zwischenprod. bildet, welches sich dann in Diphenylin und Benzidin verwandelt. *Ba.*

Heinrich Goldschmidt und Halfdan Larsen. Über die katalytische Wirkung von Metallchloriden[2]). — Bei der Chlorierung von Nitrobenzol zu *m-Nitrochlorbenzol* werden $SnCl_4$, $AlCl_3$, $FeCl_3$ angewandt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Konz. des Metallchlorides, die Reaktion ist eine solche erster Ordnung. Die Konstante für $AlCl_3$ ist bei 50° 0,0239, bei 100° 0,131, für $SnCl_4$ bei 50° 0,00078. $AlCl_3$ wirkt also 31 mal schneller chlorierend als $SnCl_4$; $FeCl_3$ hat einen sehr großen Einfluß, die Chloride von Sb, As und P sind nahezu ohne jede Wirkung. Bei der Rk. zwischen Benzylchlorid und Anisol wirkt $AlCl_3$ als Katalysator proportional seiner Konz. wie bei

[1]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 62—97. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 424—434.

der Chlorierung. Auch hier ist die Rk. erster Ordnung. Der Temperaturkoëffizient ist ziemlich klein, die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei 10° Temperaturerhöhung nahezu doppelt so groß. *H. R.*

Haavard Martinsen. Beiträge zur Reaktionskinetik der Nitrierung[1]). — Die Nitrierung des *Nitrobenzols* in konz. Schwefelsäure ist eine Rk. zweiter Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Zus. der als Reaktionsmedium dienenden Schwefelsäure ab. Sie erreicht ein Maximum bei 1 Mol Schwefelsäure auf etwa 0,7 Mol W. und nimmt sowohl bis zur absoluten wie bis zur monohydratischen Säure ab. Die Nitrierung des *2,4-Dinitrotoluols* samt den Mononitrobenzoësäuren in Schwefelsäure ist gleichfalls eine Rk. zweiter Ordnung. Eine substituierende Methylgruppe erhöht, eine Carboxylgruppe vermindert die Geschwindigkeit. Noch kräftiger vermindernd wirkt die Nitrogruppe. *α-Nitronaphtalin* läßt sich leichter nitrieren als Nitrobenzol. Die Nitrierung von Phenol in wäss. Lsg. ist eine sehr komplizierte autokatalytische Rk., wobei die Geschwindigkeit mit steigender Säurekonz. wächst und mit steigender Phenolkonz. sinkt. Die salpetrige Säure, die bei der Nitrierung entsteht, ist ein starker positiver Katalysator. *Hz.*

Alph. Steger. Die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o- und p-Dinitrobenzol durch ein Oxyalkyl[2]). — Die Rkk. zwischen *o-* und *p-Dinitrobenzol* und Natriummethylat oder -äthylat verlaufen quantitativ. Die Anwendung von Formeln für bimol. Rkk. ergeben bei verschiedenen Temperaturen gute Konstanten. Die Paraverb. setzt sich schneller um als die Orthoverb., Methylat reagiert langsamer als Äthylat. Verdünnung ist ohne Einfluß auf die Umsetzung. Überschüssiges Jodnatrium erniedrigt die Konstante bei der Rk. mit Natriummethylat; bei Anwendung von Äthylat bleibt diese Wirkung aus. Während an der Rk. der Ätherbildung Ionen teilnehmen, wird die Umsetzung des o-Dinitrobenzols durch elektrolytische Dissoziation des Alkoholats nicht beeinflußt. *H. R.*

C. A. Lobry de Bruyn und Alph. Steger. Einfluß des Wassers auf die Geschwindigkeit der Substitution einer Nitrogruppe in o-Dinitrobenzol durch Oxymethyl und -äthyl[3]). — Bei der Rk. zwischen *Dinitrobenzol* und Alkoholat in den 2 Alkoholen als Lösungsmittel erniedrigt ein Zusatz von Wasser regelmäßig die Konstanten beim Äthylalkohol, während er sie beim Methylalkohol erhöht. Die Versuche werden bis zu Wasser-Alkoholgemischen von 50 Gew.-Proz. angestellt, weil hier die geringe Löslichkeit des o-Dinitrobenzols in noch verdünnteren Alkoholen die Fortsetzung der Versuche unmöglich macht; aber selbst bei Mischungen von nur 10 Proz. Methylalkohol werden noch 70 Proz. Dinitrobenzol in Dinitroanisol übergeführt. Bei Anwendung des Alkohol-Wassergemisches bilden sich geringe Mengen Nitrophenolkalium, die quantitativ bestimmt werden. *H. R.*

P. K. Lulofs. Die Geschwindigkeit der Substitution eines Halogens durch eine Oxyalkylgruppe in einigen Nitrohalogenderivaten des Benzols[4]). — Die Dinitrohalogenbenzole tauschen ihr Halogen leicht

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 385—435. — [2]) Daselbst 49, 329—332. — [3]) Daselbst, S. 333—335. — [4]) Daselbst, S. 341—344.

gegen andere Gruppen aus; mit Natriummethylat bzw. -äthylat, in den entsprechenden Alkoholen gelöst, erfolgt der Austausch quantitativ. Chlor wird am schnellsten, Jod am langsamsten gegen Oxyalkyl ausgetauscht; Äthylat wirkt schneller als Methylat. Mit der Abnahme der Konz. wachsen die Reaktionskonstanten. Zusatz von Bromnatrium verlangsamt die Rk. Wasserzusatz erniedrigt die Konstanten beim Äthylalkohol, beim Methylalkohol erfolgt zuerst Anwachsen, nachher Abnahme. Die Substitution des Halogens durch Oxyalkyl ist eine Rk. zweiter Ordnung. *H. R.*

Max Bodenstein und Arthur Geiger. Die Dissoziation von Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff[1]). — Die Gleichgewichtskonstante K für die Rk. zwischen Chlor und Wasserstoff kann aus der Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette Cl_2 | HCl aq | H_2 ermittelt werden, wo die Konzz. von Cl_2, HCl und H_2 bekannt sind. Statt der Konzz. kann man die ihnen proportionalen Partialdrucke einführen. Für Chlorwasserstoff sind die Daten von Dolezalek berechnet worden, und K ergab sich zu $42 . 10^{-34}$ bei 30°. In analoger Weise werden die Messungen für Bromwasserstoff ausgeführt und K bei 30° zu $38 . 10^{-20}$ gefunden, d. h. von dem Bromwasserstoff sind $6 . 10^{-8}$ Proz. in die Elemente zerfallen (bei HCl $6{,}6 . 10^{-15}$ Proz.). Aus den Wärmetönungen werden die Werte für K bei hohen Temperaturen berechnet, so ist z. B. bei 2000° $K_{HCl} = 15 . 10^{-6}$ (0,8 Proz. dissoziiert), K_{HBr} $10 . 10^{-4}$ (6,0 Proz. dissoziiert). Die bekannten Zahlen für Jodwasserstoff schließen sich den hier gefundenen gut an, der K-Wert für HBr ist fast das lineare Mittel zwischen denen für HCl und HJ, was aufs neue die regelmäßige Änderung in den Eigenschaften der Triade Cl–Br–J belegt. *H. R.*

Alfred Stock und Oskar Guttmann. Die Zersetzung des Antimonwasserstoffs als Beispiel einer heterogenen katalytischen Reaktion[2]). — Der Zerfall des *Antimonwasserstoffs* in Antimon und Wasserstoff erfolgt bereits bei Zimmertemperatur. Die Zers. ist im Anfange sehr langsam, steigt aber in dem Maße, wie die Menge des abgeschiedenen Antimons größer wird. Sie beginnt immer an einer kleinen Unebenheit der Glasoberfläche des App.; mit steigender Antimonmenge werden derartige Unregelmäßigkeiten der Gefäßoberfläche „entwickelt". Gleichzeitig erfolgt der Zerfall schneller, die Kurve geht aus der S-Form in eine hyperbolische Form über. Durch künstliches Rauhmachen des Glases wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beschleunigt, ebenso wirkt ein Arsenspiegel. Ein in der Wärme erzeugter Antimonspiegel ergibt eine nahezu regelmäßige, in der Kälte eine ganz normale Kurve. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Reaktionsgeschwindigkeit abhängt von der Gelegenheit der Berührung von Antimonwasserstoff mit dem Katalysator Antimon, d. h. die Rk. ist allein auf Diffusionsvorgänge zurückgeführt. Mehrere Versuche mit verschiedenen Antimonspiegeln zeigen, daß je nach ihrer Oberflächenbeschaffenheit verschiedene Wirkungen erzielt werden. In der Tat konnte mikroskopisch festgestellt werden, wie verschieden das Aussehen der Antimonspiegel je nach der Art ihrer Darstellung ist. Der eigentliche Reaktionsvorgang an der Antimonoberfläche erfolgt mit unmeßbarer Geschwindigkeit. Die Dif-

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 70—81. — [2]) Ber. **37**, 901—915.

fusionserscheinungen spielen sich an der dem Antimon adhärierenden Gasschicht ab; von ihnen hängt im wesentlichen der Verlauf der Rk. ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit setzt sich demnach aus 2 Faktoren zusammen, der Diffusionsgeschwindigkeit des Antimonwasserstoffs in die Gashaut am Antimon und der Änderung der Katalysatorenoberfläche des Antimons. Diese wird mit wachsender Antimonwasserstoffkonz. um so feiner und wirkt daher der Diffusionsgeschwindigkeit entgegen. Mit der Annahme einer Gashaut auf dem Katalysator stehen auch Theorie und Experiment bei den Knallgasversuchen von Bodenstein besser im Einklang als des letzteren Annahme von dem „Wind von Wasserdampf" oder von der „Wasserhaut". *H. R.*

Max Bodenstein. Bemerkungen zu der Abhandlung der Herren Stock und Guttmann über die katalytische Zersetzung des Antimonwasserstoffs [1]). — Der von Stock und Guttmann untersuchte Vorgang der Zers. des *Antimonwasserstoffs* ist nach des Vf. Ansicht ein Fall von Autokatalyse. Das durch die Rk. gebildete Antimon katalysiert den Zerfall des Antimonwasserstoffs, die Menge des Katalysators wächst durch das Fortschreiten der Rk. selbst, und damit wächst wieder die Geschwindigkeit. Die hier vorliegende Katalyse ist eine solche, bei der der Autokatalysator durch den Vorgang entsteht. Durch mehrere genaue und eingehende Berechnungen, die in der zitierten Arbeit fehlen, wird nachgewiesen, daß der Zerfall von Antimonwasserstoff ein ausgezeichnetes Beispiel der Autokatalyse darstellt. *H. R.*

Alfred Stock und Oskar Guttmann. Über die Zersetzung des Antimonwasserstoffs [2]). — Es werden einige Einwendungen gegen eine Reihe von Bemerkungen Bodensteins [3]) gemacht. *H. R.*

Max Bodenstein. Heterogene katalytische Reaktionen. II. Autokatalyse in heterogenen Systemen [4]). — Die Versuche von Stock und Guttmann [5]) über die Zers. des *Antimonwasserstoffs* werden einer Berechnung unterzogen, unter der Annahme, daß sie Fälle von Autokatalyse darstellen. Die Ergebnisse der Messungen werden recht befriedigend durch die Gleichung $\frac{dx}{dt} = k(m + x)(a - x)$ dargestellt, wo m die Menge des Katalysators zur Zeit $t = 0$ bedeutet. Die Gültigkeit der Gleichung verlangt Proportionalität zwischen der Masse des abgeschiedenen Antimons und seiner katalytischen Wirkung. Mit dieser Forderung läßt sich die plausible Annahme vereinigen, daß auch zwischen der Oberfläche des Katalysators und seiner Wirkung Proportionalität besteht. Ähnliche Resultate ergaben Versuche mit Arsenwasserstoff (Cohen), Selenwasserstoff (Vf.) und Messungen über den Zerfall des Thiosulfates (Foussereau). Die Annahme von Stock und Guttmann, die von ihnen gemessene Geschwindigkeit sei die einer Diffusion, nicht einer chemischen Rk., ist wahrscheinlich falsch. *H. R.*

E. Berger. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit eines Gemenges von Natriumnitrit und Chlorammonium [6]). — Die Rk. zwischen Natriumnitrit und Chlorammonium verläuft bei jeder Konz. und Temperatur

---

[1]) Ber. **37**, 1361—1368. — [2]) Daselbst, S. 1957—1960. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **49**. 41—60. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 662—666.

über 0°. Der Reaktionspunkt liegt unter 0°. Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst sehr schnell mit der Temperatur. Die Geschwindigkeit nimmt in gleicher Weise ab wie die Konz., und zwar proportional bis zu 50 g pro l. Für noch verdünntere Lsgg. sinkt die Geschwindigkeit noch mehr, weil ein immer größerer Teil des Salzes dissoziiert und sich so der Rk. entzieht. *Hz.*

Rudolf Schenk und J. Litzendorff. Über die Spaltung des Dijodacetylens [1]). — Das *Dijodacetylen*, ein weißer Körper vom Smp. 74°, spaltet sich nach der Gleichung $2\,C_2J_2 = C_2J_4 + C_2$. Diese Rk. ist umkehrbar und führt in verschiedenen Lösungsmitteln zu Gleichgewichtszuständen; in Bzl.-Lsg. ist Gleichgewicht erreicht, wenn 4 Proz., in Äthylenbromid, wenn etwa 9 Proz. des Tetrajodäthylens gespalten sind. Die Reaktionskinetik der Spaltung wird in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht, die Geschwindigkeitskonstanten schließen sich Rkk. erster Ordnung an. Der Einfluß des Lösungsmittels ist unerheblich. Durch Katalysatoren wird die Rk. beschleunigt, besonders gut durch Quecksilberjodid; auch Kohlenstoff selbst wirkt katalytisch. Licht ist von großem Einfluß auf die Spaltungsrk.; mit Hilfe von Dijodacetylenpapier, das unter einem photographischen Negativ belichtet wurde, konnten Kohledrucke erzielt werden. Besonders üben diese Wirkung die stärker brechbaren Strahlen des Spektrums aus. Auch das *Tetrajodäthylen* ist in Lsg. lichtempfindlich, im Licht tritt schon nach kurzer Zeit Rotfärbung durch Jodausscheidung ein. *H. R.*

W. N. Ipatiew. Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. VIII. Mitteilung [2]). — Bei Ggw. von *Fe* als Katalysator verläuft die Rk. der Zers. von Alkoholen bei hohen Temperaturen und hohen Drucken derartig, daß der Zerfall durch den Druck verlangsamt wird. Ebenso sind die entstehenden Gase nach ihrer Zus. andere als bei atm. Drucke. Es wurde die Zers. von Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Amyl-, Isopropylalkohol, von Aldehyd, Aceton und Dimethyläthylcarbinol untersucht. Die Zers. von primären, sekundären und tertiären Alkoholen unterscheidet sich untereinander sowohl durch die entstehenden Prodd. als auch durch die Geschwindigkeit der Zers., die ungefähr der Geschwindigkeit des Anwachsens des Druckes proportional ist. Für alle Zersetzungsversuche wurden die Kurven des Anwachsens des Druckes konstruiert und die Größe $\left(\frac{dP}{dT}\right) max$ bestimmt. Die Versuche zeigten, daß das Prod. aus dieser Größe und der Zeit T, während welcher $P max$ erhalten wurde, eine Konstante, $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{max} \cdot T = R$, ist, welche ihren Wert nicht nur für die verschiedenen Temperaturen eines und desselben Alkohols behält, sondern auch für alle primären Alkohole. Sie kann als angenäherte Vorstellung für die relativen Mengen der von verschiedenen Katalysatoren transformierten, für die Zers. der organischen Verbb. notwendigen Energie dienen. Die geometrische Bedeutung dieser Gleichung ist eine Hyperbel, für die das Prod. der Koordinaten für jeden Punkt eine konstante Größe ist. Für die primären Alkohole ist R un-

---

[1]) Ber. **37**, 3453—3464. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 786—813; bezüglich der früheren Mitteilungen vgl. JB. f. 1903, S. 752.

gefähr 800 kg/Min., und bei ihrer Zers. gehen hauptsächlich 2 Prozesse vor sich: Bildung von *H* und Aldehyd und Zerfall des letzteren in gesättigten Kohlenwasserstoff und *CO*. Bei den sekundären Alkoholen, ebenso beim Aldehyd, wo nur 1 Prozeß stattfindet, ist die Konstante *R* halb so groß als bei den primären Alkoholen. — Bei Ggw. von *Fe* als Katalysator findet bei der Zers. bei hohen Drucken keine Abscheidung von Kohle statt, wie es bei atm. Drucke der Fall ist, und für alle Alkohole beobachtet man bei hohen Temperaturen als Endprod. eine besondere Zers., die man eine *paraffine* nennen könnte, weil die entstehenden Gase hauptsächlich aus gesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen. *Lw.*

W. N. Ipatiew. Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Dissoziation bei den Erscheinungen der Katalyse. IX. Mitteilung [1]). — Die Untersuchung der Zers. der Alkohole im geschlossenen Gefäß unter hohem Druck bei Ggw. von Al_2O_3 als Katalysator bei einer bestimmten Temperatur bewies, daß sie dann ebenso in Äthylenkohlenwasserstoffe und H_2O zerfallen, wie bei gewöhnlichem Druck. Nur liegt diese Temperatur bei erhöhtem Druck höher als bei gewöhnlichem. Es stellt sich aber heraus, daß schon bei niederen Temperaturen 1 Mol. H_2O aus 2 Moll. des primären Alkohols ausgeschieden wird, indem Äther gebildet werden. Das Studium dieser Rk. ergab, daß sie umkehrbar ist, und daß aus dem Äther bei Ggw. von Al_2O_3 Alkohol gebildet wird. Oberhalb einer gewissen Temperatur zerfällt der Äther unter dem Einflusse von Al_2O_3 in H_2O und Äthylen. Wir haben es also hier mit dem Falle einer Dissoziation unter dem Einflusse der Oberfläche eines festen Körpers zu tun. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt die Zers. des Äthylenkohlenwasserstoffs, sowie des durch Hydratation entstandenen Aldehyds, und es bilden sich gasförmige Prodd., welche denjenigen ähnlich sind, die bei der Verwendung von *Fe* als Katalysator erhalten werden. Für die untersuchten primären, sekundären und tertiären Alkohole und Äthyläther wurden die Kurven des Anwachsens des Druckes konstruiert, und die Konstante *R* erwies sich bei ihnen halb so groß als bei der Verwendung des Katalysators *Fe*. Die Versuche zeigten, daß auch bei gewöhnlichem Druck sich bei der Zers. von Äthylalkohol Äthyläther bildet, aber in sehr geringen Mengen, so daß er leicht der Beobachtung entgehen kann. Ebenso entsteht Äthylalkohol stets bei der Zers. von Äther unter dem Einflusse von Al_2O_3 als Katalysator. — Durch die Kurven des Anwachsens des Druckes bei der Zers. der Alkohole bei Ggw. von Al_2O_3 kann man die Geschwindigkeit der Zers. studieren, indem sie einen angenäherten Begriff von der durch den Katalysator Al_2O_3 transformierten Energie geben. Ebenso kann man nach der Zersetzungsgeschwindigkeit die 3 Arten von Alkoholen voneinander unterscheiden. — Die Untersuchung der Dissoziation bei den Zerss. unter Druck wird auch auf andere Klassen der organischen Verbb. ausgedehnt werden. *Lw.*

J. E. Enklaar. Beitrag zum Studium der Einwirkung von Basen auf Chloralhydrat [2]). — Entsprechend der gewöhnlich angegebenen

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 813—836. — [2]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 419—438.

Reaktionsgleichung $CCl_3CH(OH)_2 + NaOH = CCl_3H + HCOONa + H_2O$ müßte der Umsetzungsverlauf der Gleichung einer bimol. Rk. folgen. Die durch direkte Titrationsversuche messend verfolgte Einw. entspricht aber einer monomol. Rk. Daraus schließt der Vf., daß das Chloralhydrat wie eine Säure momentan mit dem Alkali unter Salzbildung reagiert, und daß das durch Messung Verfolgte der Zerfall dieses Salzes in Chlf. und Formiat ist. Ähnlich wie Natronlauge wirken auch Baryt- und Kalkwasser; dagegen ist Ammoniak nur von geringem Einfluß. Neutralsalze mit dem gleichen Kation wie die Basen erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Die Wirkung der Basen und Salze bei dieser Rk. entspricht derjenigen der Säuren und Salze bei der Zuckerinversion. *Hz.*

Fermentwirkungen.

Victor Henri und Larguier des Bancels. Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zur Untersuchung der verschiedenen Erscheinungen der Biologie [1]).

Victor Henri. Physikochemische Untersuchungen über die Fermente [2]). — An einzelnen Beispielen wird die Bedeutung physikalisch-chemischer Forschungsmethoden für die Kenntnis der Wirkungsweise von *Fermenten* als Katalysatorrkk. dargetan. Es wird zwischen reiner und mittelbarer Katalyse unterschieden; bei ersterer bleibt der Katalysator während der Rk. unverändert, bei letzterer entstehen mehr oder weniger stabile Zwischenprodd. Bei den letzteren Katalysen, zu denen die Fermentwirkungen gehören, gelten die einfachen Formeln der chemischen Kinetik nicht, sondern es treten für sie kompliziertere ein, die der Beteiligung der Zwischenprodd. Rechnung tragen. Mathematische Formeln können einerseits rein empirisch durch willkürliche Veränderung der einfachen Formeln aufgestellt werden, oder andererseits deduktiv durch Verfolgung bestimmter Annahmen über die Zwischenverbb. Die exakte Untersuchung gestattet auch Schlüsse, ob die katalytische Wirkung von einem Katalysator oder mehreren herrührt, was zur Entscheidung der Einheitlichkeit eines Fermentes von Wichtigkeit ist. Die Ergebnisse werden an Wirkungen von *Invertin* auf Saccharose und von *Emulsin* auf Salicin dargetan. *Hz.*

R. O. Herzog. Geschwindigkeit enzymatischer Reaktionen [3]). — Bei *enzymatischen Rkk.* ist zu berücksichtigen, daß es sich hierbei um heterogene Systeme handelt und die Anschauungen von Nernst und Brunner Geltung gewinnen. Vf. stellt sich ein Kapillarsystem vor, bei dem die Kapillarwand durch die Oberfläche des *Enzyms* gebildet wird; dann muß die innere Reibung von großer Bedeutung werden. Unter diesen Gesichtspunkten entwickelt der Vf. die Gleichung $K = 1 : (Aa + Ba^2 + Ca^3)^m$, wo a die Konz. des umzuwandelnden Stoffes, A, B und C Konstanten der inneren Reibung und m $^1/_2$ bedeuten. Diese

[1]) Journ. de physiol. et pathol. générale 1904, S. 261—272; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1235. — [2]) Archivio di Fisiologia 1, 299—324; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1635. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 416—424.

Gleichung entspricht allerdings keinem Naturgesetz, sondern ist nur eine Interpolationsformel, stimmt aber mit den Henrischen Messungen über die Hydrolyse von Rohrzucker und Salicin durch Invertin bzw. Emulsin gut überein. *Hz.*

Leo Liebermann. Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkungen [1]). — Kolloidale Platinlsgg. haben die Eigenschaft, mol. Sauerstoff zu aktivieren, und enthalten aktiven Sauerstoff, der vielleicht aus der Luft stammt. Wasserstoff und Stickstoff verringern die Menge des aktiven Sauerstoffs, was auch durch einen Farbenübergang von Rehbraun in Braunschwarz zum Ausdruck kommt. Gelegentlich kann auch eine Steigerung der Aktivität beim Durchleiten von Stickstoff auftreten, was wahrscheinlich auf einer Änderung im mol. Bau des Platins beruht. Sehr verd. Platinlsgg. können gekocht werden, ohne die Eigenschaft zu verlieren, bei der Abkühlung wieder aktiv zu werden. Bei der Platinkatalyse spielt der Sauerstoff eine sehr große Rolle, indem er den Anstoß zur Rk. liefert. — Dagegen enthalten die Fermente organischen Ursprungs niemals aktiven Sauerstoff; sie können aber meist aktiven Sauerstoff für eine kurze Zeit aufnehmen. Bei erhöhter Temperatur wirkt Sauerstoff auf alle Fermente schädigend. Die Wirkung der Fermente bei der Wasserstoffsuperoxydkatalyse unterscheidet sich von der des kolloidalen Platins, indem eine direkte Wirkung des Enzyms auf H_2O_2 stattfindet (vielleicht intermediäre Bildung eines Fermentoxydes oder- superoxydes). *Hz.*

Leo Liebermann und Wilhelm v. Genersich. Katalytische Wirkung des kolloidalen Platins auf Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Die katalytische Wirkung einer kolloidalen Platinlsg. auf H_2O_2 wird bis zu einer gewissen Grenze gesteigert, wenn ein Strom von Wasserstoff durch die Lsg. geleitet wird. Zu große Gasmengen schädigen die Wirkung. Auch Einleiten von Stickstoff kann günstig wirken. Vorbedingung ist die Anwesenheit genügend großer Sauerstoffmengen; schließt man den Sauerstoff aus, so tritt keine Erhöhung der katalytischen Wirkung ein. Auf unveränderte, vielleicht mit Sauerstoff schon gesättigte Platinlsg. wirkt zu viel Sauerstoff auch nicht günstig; unter Umständen kann die Wirksamkeit der Lsg. zurückgehen. Ozonhaltige Luft schädigt kolloidale Platinlsg. beträchtlich. *Hz.*

Leo Liebermann. Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch die Fermente des Malzauszuges [3]). — Frisch bereitete Malzauszüge von großer Wirkung auf H_2O_2 enthalten keinen aktiven Sauerstoff, vermögen auch nicht, Sauerstoff zu absorbieren und zu aktivieren. Ein Durchleiten indifferenter Gase ist ohne Einfluß. Durch Erwärmen auf 30° werden die Malzauszüge in ihrer katalytischen Wirkung bedeutend geschwächt und durch Einleitung von Sauerstoff nicht mehr regeneriert. Durch ozonierte Luft wird die katalytische Kraft des Malzauszuges geschwächt, obgleich er nachher aktivierten Sauerstoff enthält. Das H_2O_2 selbst schädigt durch Oxydation die Wirksamkeit des Malzauszuges; daher nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit dauernd ab. Vf. nimmt an, daß

[1]) Ber. **37**, 1519—1524; Pflügers Arch. **104**, 119—154. — [2]) Pflügers Arch. **104**, 155—175. — [3]) Daselbst, S. 176—200.

sich zwischen dem H_2O_2 und den Fermenten labile Fermentoxyde und Superoxyde bilden, die in mol. Sauerstoff und Wasser zerfallen [1]). *Hz.*

Leo Liebermann. Wasserstoffsuperoxydkatalyse einiger Pflanzenextrakte [2]). — Kartoffelauszüge enthalten nach Oskar Loew *Katalase*, aber keinen aktiven Sauerstoff. Ihre Wirksamkeit wird langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller durch Erwärmung vermindert. Zutritt von Luft beschleunigt die Abnahme der katalytischen Wirkung. *Hz.*

Leo Liebermann. Wasserstoffsuperoxydkatalyse mit Extrakten tierischen Ursprungs [3]). — Blutfreie Extrakte von Knorpel, Hirnsubstanz, Glaskörper, Augenlinse und Gekrösefett enthalten Substanzen, welche die H_2O_2-Zers. katalysieren. Sie besitzen keinen aktiven Sauerstoff und sind gegen Temperaturerhöhung weniger empfindlich als die Pflanzenextrakte. Ihre Abtötungstemperatur liegt erst bei 60 bis 70°. *Hz.*

Leo Liebermann. Über die Guajakreaktion und über das Terpentinöl [4]). — Guajaklsg. enthält aktiven Sauerstoff, der durch indifferente Gase nicht auszutreiben ist, direkt aber nicht das Guajacol unter Blaufärbung oxydiert, sondern nur bei Ggw. von Fermenten. Das Terpentinöl wirkt oxydierend infolge der Bildung eines wasserl. Körpers bei der Einw. von Ozon oder Luft auf gewisse Bestandteile des Terpentinöls. Dieser Körper gibt seinen Sauerstoff leicht ab mit oder ohne Hilfe eines Enzyms, z. B. bei der Einwirkung auf Guajaktinktur. Auf das Terpentinöl selbst wirkt er nur langsam. *Hz.*

Leo Liebermann. Guajakreaktion des Blutes [5]). — Die *Guajakrk. des Blutes* mit aktivem Terpentinöl beruht auf der Bildung von Methämoglobin oder einer ähnlichen Verb. als Sauerstoffüberträger. *Hz.*

Leo Liebermann. Guajakreaktion des kolloidalen Platins [6]). — Die Bläuung der *Guajaktinktur* durch kolloidales Platin beruht sowohl auf direkter Oxydation als auch auf Sauerstoffübertragung. *Hz.*

A. J. J. Vandevelde. Über die Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf Enzyme [7]). — Die Wirkung des H_2O_2 auf *Enzyme* ist verschieden; beim Lab, Pepsin, Trypsin und den proteolytischen Fermenten der Milch begünstigt es die Fermentwirkung, und die erzielte Beschleunigung nimmt mit der Konz. des H_2O_2 zu. Diese Beschleunigung ist bei der Quellung, sowie bei der Auflösung wahrnehmbar. Die Quellung entspricht gewöhnlich dem Beginn der Auflösung, leitet jedoch nicht immer eine solche ein. Da das H_2O_2 unter sehr günstigen Bedingungen beim Pepsin und Trypsin meistens eine Erhöhung der Auflösungsgeschwindigkeit zur Folge hat, so ist hier eine kinasenähnliche Wirkung nicht ausgeschlossen. Eine solche Wirkung kommt der auf Albumin und Fibrin fixierten Katalase nicht zu. Auf das Loewsche katalytische Enzym übt H_2O_2 einen verzögernden Einfluß aus, ebenso auf die diastatischen Enzyme. Für Erklärungsversuche ist das Tatsachenmaterial noch zu wenig ausgedehnt. *Hz.*

R. Chodat und Bach. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie. VII. Einiges über die chemische Natur der Oxy-

[1]) Siehe vorstehende Referate. — [2]) Pflügers Arch. **104**, 201—202. — [3]) Daselbst, S. 203—206. — [4]) Daselbst, S. 207—226. — [5]) Daselbst, S. 227—232. — [6]) Daselbst, S. 233—234. — [7]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. **5**, 558—570.

dasen [1]). — Nach Aso soll das jodentbindende oxydierende Prinzip der Pflanzen mit den Oxydasen nicht identisch sein, weil die Jod- und Guajakrk. nicht parallel verlaufen. Vff. führen aber diese Erscheinung auf eine größere Empfindlichkeit des Guajakreagens für Peroxyde zurück, sowie auf die Fähigkeit der Pflanzen, bei der Autolyse jodaddierende Stoffe zu bilden. Es ist kein Grund vorhanden, die Jodrk. auf etwas anderes als auf die Oxydasen zurückzuführen. Die Ähnlichkeit zwischen salpetriger Säure und Oxydasen ist sehr groß; aber trotzdem ist das wirksame Agens der Oxydasen nicht salpetrige Säure. Die pflanzlichen Oxydasen und Oxygenasen geben in reinstem Zustande kaum Eiweißrkk., enthalten aber sehr viele gummiartige Substanz. Die tierischen Oxydasen dagegen geben die Nucleoproteïdrkk. Wahrscheinlich sind diese aber ebenso wie der Gummi nur Verunreinigungen, so daß die eigentliche Natur der Oxydasen noch unaufgeklärt ist. *Hz.*

A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. VIII. Über die Wirkungsweise der Peroxydase [2]). — Die *Peroxydase* aus Meerrettichwurzeln ist ein einheitliches Enzym. Bei der Wirkung von Peroxydase, Pyrogallol und H_2O_2 zeigen die Gewichte der gebildeten Purpurogallinsäure, daß H_2O_2 und Peroxydase in konstantem Verhältnis an der Rk. teilnehmen; wahrscheinlich entsteht aus beiden zunächst eine bestimmte Verb. *Hz.*

A. Bach und R. Chodat. Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. IX. Geschwindigkeit der Peroxydasereaktion [3]). — Zur Prüfung der Reaktionsgeschwindigkeit, die durch *Peroxydase* und H_2O_2 bewirkt wird, kann die Einw. auf Jodwasserstoff durch Titration des freigemachten Jods dienen. Die Peroxydaserk. folgt dem Massenwirkungsgesetze, wie die Enzyme Lab, Invertin und Katalase. Die Peroxydase besitzt — im Gegensatz zu der Ansicht von Oppenheimer — alle Eigenschaften eines Fermentes. *Hz.*

A. Bach. Über die Wirkungsweise der Peroxydase bei der Reaktion zwischen Hydroperoxyd und Jodwasserstoffsäure [4]). — Bei der Rk. zwischen Jodwasserstoff und H_2O_2 bewirkt *Peroxydase* eine Vergrößerung des Umsatzes. Bei einem Peroxydasepräparat aus Meerrettich ergab sich für gleiche Vergrößerungen das Prod. aus Peroxydase- und Jodwasserstoffkonz. als eine Konstante, das Aktivierungsvermögen der Peroxydase ist also ihrer Konz. umgekehrt und der des Jodwasserstoffs direkt proportional. Die Umsatzvergrößerung entsprach der Quadratwurzel aus der Jodwasserstoffkonz. Ein anderes Peroxydasepräparat ergab aber andere Beziehungen. Man muß also annehmen, daß je nach der Darstellungsweise die Fermentpräparate verschiedene Eigenschaften zeigen, und Vf. warnt davor, für die Fermentwirkungen allgemeine Gesetze aufzustellen, da die Fermente keine einheitlichen Prodd. sind. Wahrscheinlich enthielt das erstbeschriebene Peroxydasenpräparat zwei Katalysatoren von verschiedener Wirkungsfähigkeit. Die durch

---

[1]) Ber. 37, 36—43. — [2]) Daselbst, S. 1342—1348; siehe hierzu und zu den anderen Referaten auch Arch. ph. nat. [109] 17, 477—510. — [3]) Ber. 37, 2434—2440. — [4]) Daselbst, S. 3785—3800.

Peroxydase bedingte Umsatzvergrößerung sinkt mit steigender Temperatur. *Hz.*

G. Senter. Studien über Enzymwirkungen: Die Wirkung von Giften auf die Zersetzungsgeschwindigkeit von Wasserstoffsuperoxyd durch Hämase [1]). — Die Arbeit behandelt quantitative Messungen über den Einfluß, welchen verschiedene Substanzen auf die Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch das aus dem Blut stammende Enzym, *Hämase*, ausüben. Bei der Besprechung des wahrscheinlichen Mechanismus der vorliegenden Katalyse werden verschiedene Gründe dafür vorgebracht, daß das wirklich Gemessene die Diffusionsgeschwindigkeit des H_2O_2 in das Enzym ist. Die Wirkung der Gifte ist — wenigstens in einigen Fällen — eine chemische. Aus dem Einfluß, den Säuren und Basen haben, geht hervor, daß mindestens einige Enzyme amphoter sind, d. h. daß sie in wäss. Lsg. neutral sind, sich aber sowohl mit Säuren wie mit Basen zu Salzen vereinigen. *Hz.*

F. Battelli. Oxydation von Ameisensäure durch tierische Gewebeextrakte bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd [2]). — Ameisensäure wird durch die aus tierischen Geweben zu erhaltenden Extrakte bei Ggw. von H_2O_2 unter CO_2-Entw. oxydiert. Analoge Versuche mit Acetaten, Lactaten, Oxalaten und Traubenzucker dagegen waren ergebnislos. Die verwendeten Extrakte waren reich an Katalase; diese scheint aber nicht das wirksame Prinzip zu sein, da Katalase und H_2O_2 allein Ameisensäure nicht oxydieren. Das wirksame Prinzip ist noch unbekannt; es besitzt mehrere charakteristische Eigenschaften der Enzyme. *Hz.*

C. Hugh Neilson und Orville H. Brown. Ionenwirkung bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd und der Hydrolyse von Buttersäureäthylester durch wässerigen Pankreasextrakt [3]). — Kationen verzögern die Zers. des H_2O_2 durch einen wäss. Pankreasextrakt. Die Wirkung nimmt mit der Konz. der Kationen ab. Anionen organischer Säuren wirken beschleunigend, während die Natriumsalze von HCl, HBr, HJ, HNO_3 und Ameisensäure hemmend wirken. Na_2SO_4 ist auf die Reaktionsgeschwindigkeit fast ohne Einfluß. Die Spaltung von Äthylbutyrat wird durch Kationen in gleicher Weise verzögert, dagegen steht der Einfluß der Anionen nicht in vollem Einklang mit ihrer Wirkung auf H_2O_2; so verzögern z. B. $NaNO_3$ und $NaClO_3$ die H_2O_2-Zers. stark, hemmen aber nur wenig die Esterspaltung. Doch kann im allgemeinen jedes Salz, das die eine Rk. beschleunigt, auch als Förderer der zweiten angesehen werden. *Hz.*

M. E. Pozzi-Escot. Katalytische Eigenschaften einiger Diastasen. Gesetz der Einwirkung von Katalase auf Wasserstoffsuperoxyd [4]). — Es wird eine Vorschrift zur Darst. einer aktiven Diastaselsg. aus Bierhefe gegeben, deren Zusatz zu H_2O_2 reinen Sauerstoff liefert. Die Rk. ist anfänglich sehr heftig, wird allmählich langsamer, und zuletzt hört die Wirkung der Diastase ganz auf. Die beste Temperatur für diese

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 201—217. — [2]) Compt. rend. **138**, 651—652. — [3]) Amer. J. Physiol. **10**, 335—344; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1634—1635. — [4]) Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **21**, 1247—1252; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 633—634.

Rk. liegt bei 30 bis 40°; bei 70° verliert die Diastase ihre Wirksamkeit. Diese Resultate nähern sich der Wirkungsweise katalytischer Diastasen, des Trypsins, Emulsins usw., auf H_2O_2. Die Rk. ist katalytisch und verläuft unter Bildung von Zwischenprodd. *Hz.*

A. Trillat. Aktivierender Einfluß einer Eiweißsubstanz auf Oxydationen, die durch Mangan hervorgerufen werden [1]). — Mangan wirkt als Sauerstoffüberträger bei Abwesenheit von Alkali nur in geringem Maße [2]). Vergleicht man das Gemenge von Mangan und Alkali mit der Zus. der Laccase von Bertrand, so unterscheidet es sich davon durch das Fehlen einer albuminoiden Substanz. Vf. hat daher den Einfluß studiert, den der Zusatz von Eiweiß auf den Verlauf einer Oxydation bei Ggw. von Mangan und Alkali ausübt. Dabei ergaben die Versuche, daß bei Ggw. von Hühnereiweiß die Oxydationswirkung vermehrt wird. Von einer bestimmten Eiweißmenge an findet keine Steigerung mehr statt. In diesen Fällen lassen sich die Giftwirkungen von Sublimat, arseniger Säure, Blausäure usw. sehr deutlich beobachten. Andere Eiweißarten liefern sehr wechselnde Resultate. Die günstige Wirkung des Eiweiß muß wenigstens teilweise auf seine Fähigkeit, die Ausfällung des Mangans zu hindern und dasselbe in kolloidalem Zustande zu erhalten, zurückgeführt werden. *Hz.*

A. Trillat. Über die Rolle als Oxydase, welche Mangansalze in Gegenwart eines Kolloids spielen können [3]). — Eiweiß, Gelatine und gewisse stickstofffreie Kolloide, wie Dextrin usw., können die Fällung der Mangansalze durch Alkali verhindern [4]). Unter diesen Verhältnissen wirkt das Mangan als Oxydationsmittel und zeigt nahe Beziehungen zu den Lsgg. der Oxydasen. An der Luft bräunt sich die kolloidale Manganlsg. und gibt mit Guajaktinktur eine intensiv blaue Farbe, während bei Luftabschluß die Färbung kaum oder gar nicht auftritt. Mit Hydrochinonlsg. entsteht Chinon, mit Pyrogallussäurelsg. Purpurgallussäure. Phenollsgg. werden unter CO_2-Entw. zersetzt. Der aktive Bestandteil dieser kolloidalen Manganlsgg. läßt sich unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Ggw. von Gelatine, durch A. ausfällen. Die meisten Eigenschaften der kolloidalen Manganlsg. werden durch 20 Minuten langes Erhitzen auf 105° zerstört und nur zum Teil langsam in der Kälte wiedergewonnen. *Hz.*

H. P. Barendrecht. Enzymwirkung [5]). — Die katalytische Wirkung der *Enzyme* auf die Inversion des Rohrzuckers, besonders des Invertins, des Enzyms der α-Glucoside, wird studiert. Eine einfache allgemeine Gleichung für Enzymwirkungen gibt es nicht. Die Enzymwirkungen sind nicht Gleichgewichtsrkk., weil durch sekundäre Umsetzung der Spaltungsprodd. Störungen bisweilen erfolgen, so bei allen enzymatischen Prozessen, wobei bi- oder semirotierende Kohlenhydrate entstehen. Nur wenn die umgekehrte Rk. wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt werden kann, ist eine einfache Gleichung anwendbar. Ihr Koëffizient kann für jede Enzymwirkung verschieden sein, bei Invertin

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 190—195, 807—811; Compt. rend. 138, 94—96. — [2]) Compt. rend. 137, 922; JB. f. 1903, S. 225. — [3]) Compt. rend. 138, 274—277; Bull. soc. chim. [3] 31, 811—815. — [4]) Siehe vorstehendes Referat. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 456—482.

aus gewöhnlicher Hefe ist der Wert ungefähr $^1/_2$, bisweilen beträgt er 1. In gewissen Fällen ist das Absorptionsvermögen von Invertzucker im Verhältnis zu dem von Rohrzucker größer als 1, d. h., die Rk. verläuft bereits im Anfang langsamer als eine monomol. Rk. *H. R.*

R. O. Herzog. Einwirkung von Emulsin [1]). — Bei der *Inversion des Rohrzuckers* durch *Invertin* üben die Reaktionsprodd. eine Beschleunigung, bei der Zerlegung des *Salicins* durch *Emulsin* eine Verzögerung aus. Auf Grund der Ostwaldschen Formeln der positiven und negativen Autokatalyse werden die Integralgleichungen entwickelt, welche an dem Beispiel des Salicins und Emulsins im Anschluß an frühere Messungen von Henry und Tammann geprüft wurden und eine gute Konstanz der Geschwindigkeitskoëffizienten ergaben. Die Fermentrkk. folgen der Gleichung: $\frac{dx}{dt} = (k_1 \pm k_2 x)(a - x)$, wo k_1 auch gleich 0 sein kann. k_1 ist eine Funktion der umzuwandelnden Substanz und des Enzyms. *Hz.*

Edward Frankland Armstrong. Studien über Enzymwirkungen. II. Reaktionsgeschwindigkeit durch zuckerspaltende Enzyme und ihr Verhalten zum Massenwirkungsgesetz [2]). — Nach früheren Untersuchungen muß man annehmen, daß einer Hydrolyse eine Verb. des hydrolysierbaren Stoffes mit dem Enzym vorausgeht, wodurch der Reaktionsverlauf kompliziert wird. Als Enzyme wurden bei der vorliegenden Arbeit *Lactase*, *Maltase* und *Emulsin* in ihrer Wirkung auf Milchzucker und Maltose benutzt. Die Versuchsergebnisse lehren, daß bei höherer Zuckerkonz. und geringen Enzymmengen die absolute umgewandelte Menge konstant ist. Bei größeren Enzymmengen wird der umgewandelte Betrag der Zuckerkonz. nahezu proportional, und es gilt die einfachste Form der Massenwirkungsgleichung. Bei mittleren Enzymkonzz. ist die Geschwindigkeit der Enzymmenge proportional. Sehr geringe Enzymmengen wandeln nur geringe Zuckermengen um, weil die Hydrolysenprodd. (Trauben- und Milchzucker) das Enzym binden und dadurch seine Wirkung verhindern können. In Übereinstimmung mit der Anschauung von E. Fischer, daß zwischen der Konfiguration des Hydrolyten und des Enzyms eine nahe Verwandtschaft besteht, lehren die vorliegenden Versuche, daß die Hydrolyse durch Enzyme in erster Instanz von der Verb. des Enzyms und des Hydrolyten abhängt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Menge des gebildeten Komplexes und der Geschwindigkeit seines Zerfalls ab. Einerseits suchen sich Zucker- und Enzymmoll. zu vereinigen, andererseits suchen sich auch die Wassermoll. mit dem Zucker zu vereinigen, so daß ein Wettstreit der Wasser- und Enzymmoll. um den Zucker stattfindet, der zu einem Gleichgewicht führt, bei dem nicht außer acht gelassen werden darf, daß auch die Reaktionsprodd. die Vereinigung mit dem Enzym erstreben. Die gewöhnliche Gleichung des Massenwirkungsgesetzes: $\frac{dx}{dt} = k(S - x)$ (S bedeutet die Konz. des Zuckers) gilt, solange eine

---

[1]) Koninklijke Akad. van Wetenschappen te Amsterdam 1903; Ref. Chem. Centr. 75, II, 633; vgl. auch diesen JB., S. 330. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 500—516.

ziemlich große Menge des Enzyms mit einer dauernd abnehmenden Zuckermenge zusammenwirkt, und solange die Reaktionsprodd. nicht mitwirken. Gegen Ende, wenn die Reaktionsprodd. durch Einw. die Enzymmenge E vermindern, gilt die Gleichung: $\frac{dx}{dt} = k(S - x)(E - y)$. Solange ein sehr großer Überschuß von Zucker da ist, kann x gegen S vernachlässigt werden, und es wird nach der ersten Gleichung: $\frac{dx}{dt} = kS = konst.$ *Hz.*

Edward Frankland Armstrong. Der Einfluß der Reaktionsprodukte auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Wirkung von zuckerspaltenden Enzymen [1]). — Vf. untersucht den Einfluß, den ein Reaktionsprod. der Hydrolyse auf die Wirksamkeit eines Enzyms ausübt. Zwischen der Zus. der Hexose und des Enzyms muß eine nahe Beziehung bestehen. So wird z. B. die Verzögerung des Hydrolysenverlaufs des Milchzuckers durch Lactase wesentlich durch die Galactose bedingt, während andere Hexosen ohne Einfluß sind. Hervorgehoben wird weiter, daß Glucose, Mannose und Fructose, die im Gegensatz zur Galactose leicht und annähernd gleich schnell hydrolysiert werden, auf eine gemeinsame Enolformel zurückgeführt werden können. Zwischen Enzym und Zuckermol. findet nicht ein bloßes Haften statt, sondern der Zusammenhang muß sich über die ganze Kette der Hexose ausbreiten. *Hz.*

Edward Frankland Armstrong und Robert John Caldwell. Die zuckerspaltende Wirkung von Säuren, verglichen mit der von Enzymen [2]). — Die *Inversion des Milchzuckers* verläuft bei gewöhnlicher Temperatur recht langsam, dagegen kann sie bei 60° messend verfolgt werden. Bei der Hydrolyse durch Salz- oder Schwefelsäure gilt die logarithmische Formel, nur bei den höchsten Konzz. treten infolge Umkehrung Abweichungen auf. Die Inversionsgeschwindigkeit ist bei Milchzucker 3,53, bei Maltose 4,44 und bei Rohrzucker 43,78. Der Geschwindigkeitskoëffizient wächst mit der Konz. nach der empirischen Gleichung $k = 2{,}27\,(1 + 0{,}002\,p)$. Die Reaktionsprodd. üben einen beschleunigenden Einfluß nicht selektiver Natur aus. Steigerung der Temperatur zwischen 74 und 99° erhöht k um 14 Proz. pro Grad. Die Wirkung der Enzyme ist größer als die der Säure; so bewirkt 5%ige Lactaselsg. bei 35° in einer Stunde $^1/_4$ der möglichen Umsetzung, während 2 n-Salzsäure dazu zwei Wochen brauchen würde. Ebenso wie bei den Enzymen muß man auch bei den Säuren eine Verb. eines Teiles des Zuckers mit der Säure zu einem aktiven System annehmen, das die Zers. erleidet. Der Unterschied zwischen Enzym- und Säurewirkung ist auf die stärkere Affinität der Enzyme und auf ihr verschiedenes Verhalten gegen W. nach ihrer verschiedenen Natur (Kolloid, Kristalloid) zurückzuführen. *Hz.*

Henry E. Armstrong. Enzymwirkung in Beziehung zur Geltung der Ionentheorie und den Erscheinungen des Lebens [3]). — Aus den vorhergehenden Untersuchungen schließt Vf. auf die Unzulänglichkeit der Dissoziationstheorie, da es sich bei Rkk. weniger um Dissoziationen als

[1]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 516—526. — [2]) Daselbst, S. 526—537. — [3]) Daselbst, S. 537—542.

um Assoziationen handelt. Die Erscheinungen deuten darauf hin, daß die Enzyme eine Verb. der Kohlenhydrate mit dem W. bewirken, indem sie sich selbst mit beiden vereinigen. Im Organismus verlaufen die Rkk. innerhalb des verwickelten Protoplasmakomplexes, wobei es möglich ist, daß von den zwei optischen Antipoden nur das eine Isomere entsteht. Der Protoplasmakomplex kann als ein Gerüst betrachtet werden, welches chemische Umsetzungen nach verschiedenen Richtungen bedingt, wie sie zur Unterhaltung des Lebens und Wachstums nötig sind. *Hz.*

Edward Frankland Armstrong. Studien über Enzymwirkung. V. Hydrolyse isomerer Glucoside und Galactoside durch Säuren und Enzyme [1]). — Bourquelot und Hérissey [2]) haben gefunden, daß die Einw. von Emulsin auf Milchzucker von kleinen Lactasemengen herrührt. Vf. stimmt dem nicht bei, weil die Kurve, nach welcher Milchzucker sich verwandelt, auf größere Enzymmengen schließen läßt, weil zweitens Glucose stark, Galactose nur wenig die Rk. hemmt, während Galactose allein die Einw. der Lactase sehr beeinträchtigt, weil drittens die Kurven für Emulsin viel stärkeren Abfall zeigen als diejenigen für Lactase. — Um ein Maß für die Aktivität eines Enzyms zu haben, soll der Vergleich mit der Hydrolyse durch eine bestimmte Säure gewählt werden, doch ist es nötig, die Einw. des Enzyms und der Säure bei höherer Temperatur vorzunehmen. Als Säure wird HCl benutzt, und Geschwindigkeitsversuche werden an *α*- und *β*- *Methylglucosid*, *α*- und *β*-*Methylgalactosid*, *Salicin* und *Maltose* vorgenommen. Die Enzymversuche wurden mit *Maltose* und *α-Methylglucosid* gemacht. Die Maltase wurde so zugesetzt, daß die Messungen an beiden Substanzen vergleichbar waren. Bei beiden Substanzen fällt die Konstante mit der Zeit, doch stärker bei der Maltose. Der Vergleich von Säure- und Enzymwirkung ergibt, daß die Säure viel schwächer wirkt als das Enzym. Maltose wird 5- bis 6 mal so schnell hydrolysiert als *α*-Methylglucosid. *Ba.*

Edward Frankland Armstrong und Robert John Caldwell. Studien über Enzymwirkung. VI. Die zuckerspaltende Wirkung von Säuren im Gegensatz zu der der Enzyme [3]). — Vff. untersuchen die Einw. von Säuren auf Rohrzucker und erwarten nach ihrer Theorie, daß bei Gebrauch sehr verd. Säuren die Umwandlung nicht logarithmisch, sondern linear verlaufen wird. Vff. nehmen $^1/_{500}$ n-Säure. Die Kurven nähern sich in der Tat der linearen Gestalt, und zwar desto länger, je größer das Verhältnis von Zucker zu Säure ist. — Durch äquimol. Mengen von Glucose und Fructose wird dieselbe Erhöhung im Werte der K. hervorgerufen. Die durch Zufügung von Zucker bewirkte Beschleunigung kann man einer Wasserentziehung durch den Zucker und dem daraus folgenden Zuwachs der Menge des „aktiven Systems" zuschreiben. *Ba.*

H. Reichel und K. Spiro. Fermentwirkung und Fermentverlust [4]). — Nach der Analogie zu den anorganischen Katalysatoren ist auch für die Wirkung der Fermente die Forderung aufgestellt worden,

---

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 188—194. — [2]) Compt. rend. 137, 56, 59; JB. f. 1903, S. 1906. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 195—201. — [4]) Beitr. chem. Physiol. u. Pathol. 6, 68—86.

daß die Fermente infolge ihrer Tätigkeit keine substantiellen Veränderungen erfahren, sondern bis ins Unbegrenzte leistungsfähig bleiben, aber ohne daß der besondere Nachweis der Richtigkeit dieses Satzes geführt worden wäre. Um diesen Beweis zu erbringen, wurde die Wirkung des *Labfermentes* auf die Käsebildung untersucht. Während der Rk. findet nach den Versuchen eine Schwächung der Labwirkung statt, es konnte aber gezeigt werden, daß diese Schwächung des Labfermentes nicht durch seine Wirksamkeit hervorgerufen wird, sondern durch eine Absorption des Fermentes durch den gebildeten Käse. Für diese Absorption gilt der Verteilungssatz. Durch diese Untersuchungen wird die Anschauung, daß das Ferment ein echter Katalysator ist, von neuem bestätigt. *Hz.*

Anorganische Chemie.

Allgemeines. Komplexe Verbindungen.

O. Kühling. Karl Heumanns Anleitung zum Experimentieren bei Vorlesungen über anorganische Chemie zum Gebrauch bei Universitäten, technischen Hochschulen und höheren Lehranstalten [1]). — Vf. hat nach dem frühzeitigen Tode Heumanns dessen berühmte Anleitung zum Experimentieren in dritter Auflage herausgegeben. Bei dieser sind die Errungenschaften, welche die glänzende Entw. der physikalischen Chemie, der Elektrochemie, sowie der Chemie der hohen und tiefen Temperaturen für die anorganische Chemie in dem 10 jährigen Zeitraum seit Erscheinen der zweiten Auflage gezeitigt hat, gebührend berücksichtigt worden. Besonders zahlreiche elektrochemische Versuche, sodann Versuche mit flüssiger Luft, mit dem elektrischen Ofen, sowie über die Metallgewinnung nach dem Goldschmidtschen Verfahren haben Aufnahme gefunden. Eine besondere Aufmerksamkeit ist den Hilfsmitteln gewidmet, welche für einen modernen chemischen Hörsaal unentbehrlich sind, so namentlich den Projektionsapp. und den elektrischen Anlagen. Die Vorlesungsexperimente sind so eingehend geschildert, daß ihr Gelingen keinen Schwierigkeiten begegnen wird, und so dürfte das von dem Vf. mit der größten Sorgfalt in allen Punkten dem modernsten Stande der Wissenschaft angepaßte und von der Verlagsbuchhandlung vortrefflich ausgestattete, verdienstvolle Werk allen denen willkommen sein, welche anorganische Experimentalchemie vorzutragen oder vorzubereiten haben. *Kp.*

Jos. Klein. Chemie. Anorganischer Teil. [2]). — Die „Sammlung Göschen“, in welcher das vorliegende Werkchen erscheint, will in knappen Einzeldarstellungen eine Übersicht über sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik liefern. Jeder Gegenstand soll in sich geschlossen abgehandelt, die einzelnen Bändchen jedoch in einem inneren Zusammenhange gehalten werden, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine zusammenhängende, systematische Darst. der gesamten Wissensgebiete bilden soll. Von der vorliegenden Bearbeitung der anorganischen Chemie ist hervorzuheben, daß sie bemüht ist, den Er-

---

[1]) Dritte Auflage. Groß 8°. XXIX und 818 Seiten. Mit 404 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904. — [2]) Vierte Auflage. Sammlung Göschen. Klein 8°. 175 Seiten. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung, 1904.

rungenschaften der physikalischen Chemie Rechnung zu tragen. So sind z. B. der Mol.-Gew.-Bestimmung gelöster Stoffe, der elektrolytischen Dissoziation, der Thermochemie, dem Radium usf. kleine Abschnitte gewidmet. Zweckmäßiger wäre es gewesen, wenn die Atomgewichtstabelle mit der Grundlage H = 1 vollständig in Fortfall gekommen wäre. *Kp.*

Oskar Schmidt. Metalloide (Anorganische Chemie, 1. Teil). Metalle (Anorganische Chemie, 2. Teil [1]). — Eine kurz gedrängte Darst. der anorganischen Chemie, welche dem angehenden Chemiker und solchen Studierenden als erste Grundlage dienen soll, welche Chemie als Nebenfach betreiben wollen. Die neuen Forschungsergebnisse sind, soweit dies in dem engen Rahmen des Werkchens möglich war, berücksichtigt worden. *Kp.*

Gustav Rauter. Anorganische chemische Industrie. 1. Bändchen: *Die Leblanc-Sodaindustrie und ihre Nebenzweige.* 2. Bändchen: *Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes.* 3. Bändchen: *Anorganische chemische Präparate* [2]). — Vf. gibt in dem in den vorigen Referaten angedeuteten Umfange Übersichten über die in der Überschrift genannten Industrien. In dem 1. Bändchen wird neben der Leblanc-Sodaindustrie noch die Herstellung der Schwefelsäure, des Schwefelsäureanhydrids, des Bisulfats, der schwefligen Säure, der Salpetersäure, der Salzsäure, des Chlors und Chlorkalks geschildert. Im 2. Bändchen hat namentlich der Ammoniaksoda-Prozeß, sowie die Industrie der Kalisalze und der künstlichen Düngemittel einen Platz gefunden. Im 3. Bändchen sind eine Anzahl anorganischer Präparate zusammengestellt, welche nicht Gegenstand einer Fabrikation größeren Maßstabes sind. *Kp.*

E. Heyn. Die Metallographie im Dienste der Hüttenkunde [3]). — Die Bedeutung der Metallographie für die theoretische Hüttenkunde ist besonders in Deutschland noch nicht genügend gewürdigt worden. Vf. will durch das vorliegende Büchlein zu eingehenderem Studium anregen. Ausgehend von dem einfachen System: NaCl—Wasser, führt er den Leser in die moderne Betrachtungsweise der Legierungen ein und zeigt an für die Praxis wichtigen Beispielen (Blei—Antimon, Blei—Silber, Eisen—Kohlenstoff), wie sich theoretische Überlegung und mikroskopische Prüfung ergänzen. *A.*

Ganz u. Co., Eisengießerei und Maschinenfabriks-Aktien-Gesellschaft, Budapest. Verfahren zum Auslaugen von Metallen aus Erzen oder anderen metallhaltigen Stoffen auf elektrolytischem Wege. D. R.-P. Nr. 149514 [4]). — Die Erfindung bezieht sich auf Auslaugung der Metalle aus Erzen mittels Säureradikalen, die aus den entsprechenden Salzlsgg., z. B. Na_2SO_4, NaCl usw., gewonnen werden. Das Verfahren soll in der Weise ausgeführt werden, daß die entwickelten Säureradikale

[1]) Sammlung Göschen. Klein 8°. 1. Bändchen: Metalloide, 155 Seiten. 2. Bändchen: Metalle, 130 Seiten. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung, 1904. — [2]) Sammlung Göschen. Klein 8°. 1. Bändchen: 140 Seiten und 12 Tafeln. 2. Bändchen: 127 Seiten und 6 Tafeln. 3. Bändchen: 138 Seiten und 6 Tafeln. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung, 1904. — [3]) Freiberg i. S., Craz u. Gerlach. 26 Figuren. 8°. 43 Seiten. 1 Mk. — [4]) Patentbl. 25, 463.

mit den Metallen der in fortschreitender Bewegung befindlichen auszulaugenden Stoffe in innige Berührung kommen, wobei das Hydrat der Basis der angewandten Salzlsg. als Nebenprod. gewonnen wird. Bei der Ausübung des Verfahrens wird so gearbeitet, daß die Anodenfl. durch den, z. B. mittels einer Dampfschlange, beheizbar eingerichteten Anodenträger erwärmt wird, wodurch die lösende Wirkung des Säureradikals bedeutend gesteigert wird. Ferner wird in bekannter Weise mit einem aus neutraler Salzlsg. bestehenden Flüssigkeitsdiaphragma zwischen dem Anoden- und Kathodenraume gearbeitet. Die im Anodenraume entstandene Metallsalzlsg. wird filtriert, zum Absitzen hingestellt und auf elektrolytischem Wege in bekannter Weise zersetzt. *Bsch.*

Allgemeine Elektro-Metallurgische Gesellschaft m. b. H., Papenberg a. d. Ems. Verfahren zur Chlorierung von Schwefelmetallen auf nassem Wege. D. R.-P. Nr. 150445 [1]). — In Anwendung auf *Nickelstein* z. B. gestaltet sich das Verfahren wie folgt: Der feingepulverte Stein wird mit dem für die Einleitung des Verfahrens besonders zugefügten Fe_2O_3 in $CaCl_2$-Lauge aufgeschlämmt und z. B. durch ein Rührwerk in diesem Zustande erhalten. Auf diese Lauge läßt man gasförmiges Cl einwirken, wodurch Ni und Fe des Steines in Lsg. gehen und S frei wird. Dieser wird durch das Cl oxydiert und in H_2SO_4 übergeführt, wobei das übrige Cl in HCl übergeht. Durch das in der Lauge enthaltene $CaCl_2$ oder, falls das Erz nur in H_2O verteilt worden ist, durch Hinzufügen von $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ wird die H_2SO_4 als $CaSO_4$ entfernt. Die durch das Cl gebildete HCl löst das in der Lauge verteilte Fe_2O_3 zu Fe_2Cl_6 auf, welch' letzteres wiederum lösend auf den Nickelstein wirkt. Wenn die Lsg. des Ni und Fe vollständig ist, wird die Lauge von Gips, Kieselsäure und sonstigen unl. Bestandteilen des Steines abfiltriert. Das Filtrat, welches Ni und Fe in Form von Chlorid und Chlorür enthält, läßt man unter Einblasen von Luft auf frischen, fein pulverisierten Stein wiederum einwirken. Hierdurch wird das an das Fe gebundene Cl frei und löst aus dem Nickelstein entsprechende Mengen Ni auf, während das Fe als $Fe(OH)_3$ ausfällt. Dieser Vorgang kann durch Erwärmen der Fll. auf 60 bis 70° beschleunigt werden, geht aber auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Eisenoxydhydrat bleibt in der Fl. lange schwebend, während der schwere Steinrückstand schnell zu Boden sinkt. Durch Dekantieren kann der größte Teil des $Fe(OH_3)$ von dem Rückstand getrennt werden. Die abfiltrierte, reine Nickellauge wird elektrolysiert, und das hierbei frei werdende Cl kann von neuem Verwendung finden. *Bsch.*

G. D. Delprat, Broken Hill, Australien. Verfahren zur mechanischen Trennung der Schwefelmetalle von der Gangart unter Benutzung eines freie Säure enthaltenden Bades. D. R.-P. Nr. 155563 [2]). — In dem Scheidebade sollen die Schwefelmetalle nur an der Oberfläche angegriffen und von den gebildeten Gasblasen nach oben getragen werden, wo man sie abschöpfen kann. Zu dem Zwecke wird eine saure Salzlsg. verwendet, und zwar entweder eine Lsg. von $NaHSO_4$ oder $Na_2SO_4 + H_2SO_4$. Durch die Erhöhung des spez. Gew. des Bades soll das Aufsteigen der die Erzteile auftreibenden Gasblasen erleichtert werden.

---

[1]) Patentbl. 25, 795. — [2]) Daselbst, S. 1773.

Infolge der Verlangsamung der Gasentbindung wird der Säurebedarf außerdem herabgemindert. *Bsch.*

Siemens und Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zum Reduzieren von Metallverbindungen oder zum Einschmelzen von Metallen; insbesondere von Nickel und Eisen im elektrischen Ofen. D. R.-P. Nr. 149160 [1]). — Der Übergang von C aus den Elektroden in das Metall soll dadurch vermieden werden, daß man vor dem Reduzieren oder Schmelzen auf dem Boden der unteren Elektrode eine etwa 2 cm dicke Schlacke herstellt aus einem möglichst indifferenten Körper, der während der Reduktion des NiO in sehr zähem oder erstarrtem Zustande bleibt, und der bei den in Betracht kommenden Temperaturen den Strom gut leitet. Hierzu eignet sich besonders das bei hoher Temperatur außerordentlich widerstandsfähige MgO mit einem Zuschlag eines in der Kälte oder bei Rotglut leitenden und bei hohen Temperaturen beständigen Körpers, z. B. Flußspat, TiO_2 und Ti_2O_3 usw. Durch diese Zuschläge wird die Leitfähigkeit des MgO bedeutend erhöht, ohne daß der Smp. in unzulässiger Weise erniedrigt würde. Nachdem eine solche Bodenschlacke hergestellt ist, läßt man dieselbe bis auf Rotglut erkalten und beginnt erst dann bei ziemlich geringer Stromdichte, vorteilhaft mit Gleichstrom, mit der Reduktion des NiO. Während die bei dem Reduzieren und Schmelzen entstehende, leicht flüssige Schlacke das Metall von der oberen Elektrode trennt, ist dasselbe von der unteren Elektrode durch die feste Bodenschlacke geschieden, so daß die Aufnahme von C aus den Elektroden vermieden wird. *Bsch.*

Siemens und Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung von homogenen Körpern schwer schmelzbarer Metalle aus Metallpulvern. D. R.-P. Nr. 154998 [2]). — Die Metallpulver werden unmittelbar durch Walzen zu Fäden oder Bändern vereinigt. Nach dem Walzen werden die Körper durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes bis nahe an den Smp. des Metalles erhitzt, um ihnen höhere Festigkeit und Ziehbarkeit zu verleihen. *Bsch.*

E. Brühl, Berlin. Verfahren zum Entgasen von schmelzflüssigen Metallen durch Zusatz von Titan. D. R.-P. Nr. 148951 [3]). — In das Metallbad werden neben Titan (Mangantitan mit 30 Proz. Mn) organische Stoffe eingeführt, welche durch Abscheidung von fein verteiltem C die Bindung des im Metallbade enthaltenen N an das Ti erleichtern, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Zucker. *Bsch.*

G. C. Carson, Redding; A. Miller, Washington, und F. Hurst, Redding, Kalifornien. Verfahren und Vorrichtung zur Behandlung geschmolzener Metalle in einem mit saurem Futter und einem mit basischem Futter ausgekleideten Bessemerofen. D. R.-P. Nr. 148536 [4]). — Das Metall, z. B. Fe, fließt aus dem Schmelzofen ununterbrochen in die mit saurem Futter ausgekleidete Abteilung des Ofens. Hier verbrennen bei dem Einblasen von Wind Si und C. Die Schlacke wird seitlich abgeführt, während das von Si und C befreite Metall durch einen Überlauf in die mit basischem Futter ausgekleidete Abteilung

[1]) Patentbl. 25, 441. — [2]) Daselbst, S. 1693. — [3]) Daselbst, S. 441. — [4]) Daselbst, S. 480.

des Ofens fließt, um dort mit Hilfe geeigneter Zuschläge entphosphort zu werden. *Bsch.*

Georg W. A. Kahlbaum. Über die Veränderungen des spezifischen Gewichtes, welche durch das Ausziehen zu Drähten hervorgerufen werden [1]). — Gemeinschaftlich mit E. Sturm bestimmte Vf. nach der Auftriebsmethode die DD. von reinstem Pt-Draht nach verschiedener Vorbehandlung. Versuchsanordnung und Fehlergrenzen sind näher angegeben. Drei nebeneinander aus einem Block abgedrehte Pt-Cylinder hatten DD. zwischen 21,1326 und 21,3060; geschmiedete und gewalzte Proben hatten DD. zwischen 21,4144 und 21,4314. Beim Erhitzen zur Weißglut steigt die D., zu starke Zusammenpressung erniedrigt sie. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei Drähten aus Pt + 10 Proz. Ir, Al, Cu, gehämmerten Zinkplatten. *Dz.*

Diegel. Das Verhalten einiger Metalle im Seewasser [2]). — Die Arbeit enthält eine Zusammenstellung der Untersuchungsbefunde über die Seewasserbeständigkeit einiger Cu Ni- und Cu Zn-Legierungen, über die Wirkung des Fe als Schutzmittel für andere Metalle, über das Anfressen kupferner Rohrleitungen an Bord der Schiffe und über den Einfluß des P- und Ni-Gehaltes im Eisen hinsichtlich dessen Seewasserbeständigkeit. *Tr.*

F. Kohlrausch. Die Löslichkeit einiger schwerlöslicher Salze in Wasser bei 18° [3]). — Vf. berechnet die Löslichkeitszahlen aus den früher [4]) mitgeteilten Leitvermögen gesättigter Lsgg. Die gesättigten wäss. Lsgg. enthalten im Liter mg wasserfreie Substanz (die klein gedruckten Ziffern sind unsicher):

Salz	mg	Salz	mg
BaF_2	16_{30}	Schwerspat	2,7
SrF_2	11_7	$SrSO_4$	$11,_4$
CaF_2	16	Cölestin	$11,_4$
Flußspat	15	Gips	2040
MgF_2	7_6	$PbSO_4$	41
PbF_2	64_0	$BaCrO_4$	$3,_8$
$AgCl$	1,6	Ag_2CrO_4	2_5
$AgBr$ (21°)	$0,10_7$	$PbCrO_4$	0,2
AgJ (21°)	$0,003_5$	$BaC_2O_4 . 2 H_2O$	86
$TlCl$	304_0	SrC_2O_4	46
$TlBr$	42_0	$CaC_2O_4 . H_2O$	5,6
TlJ	5_6	$MgC_2O_4 . 2 H_2O$	300
$HgCl$	2	$ZnC_2O_4 . 3 H_2O$	$6,_4$
HgJ_2	$0,_4$	$CdC_2O_4 . 3 H_2O$	3_3
$AgJO_3$	4_0	$Ag_2C_2O_4$	3_5
$Pb(JO_3)_2$	19	PbC_2O_4	1,5
$BaSO_4$	2,3		

Dz.

Alex. Naumann. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen [5]). — Es handelt sich um Lsgg. in Äthylacetat, die von Erich Alexander untersucht wurden. Zuerst wird eine große Zahl von Körpern erwähnt, die in diesem Lösungsmittel l. sind, dann eine noch größere von nicht l. Genauer studiert wurden *Quecksilberchlorid*

---

[1]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 537—548; vgl. auch diesen JB., S. 80 f. — [2]) Stahl **24**, 567—574; 629—642. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 355—356. — [4]) Daselbst **44**, 197; JB. f. 1903, S. 203. — [5]) Ber. **37**, 3600—3605.

und *Kupferchlorid.* Bei 18° lösen 3,5 g Äthylacetat 1 g Mercurichlorid. Folgende Rkk. in Äthylacetat wurden beobachtet:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = 2\,HgCl + SnCl_4,$$
$$3\,HgCl_2 + 2\,H_2S = HgCl_2 . 2\,HgS + 4\,HCl,$$
$$HgCl_2 + 2\,NH_3 = HgCl_2 . 2\,NH_3,$$
$$HgCl_2 + CdJ_2 = HgJ_2 + CdCl_2.$$

Die Löslichkeit des Kupferchlorids beträgt bei 18° 1 g Kupferchlorid in 249 g Äthylacetat. In dieser Lsg. wurden die folgenden Rkk. untersucht:

$$CuCl_2 + 6\,NH_3 = CuCl_2 . 6\,NH_3,$$
$$CuCl_2 + H_2S = CuS + 2\,HCl,$$
$$CuCl_2 + 2\,HCl = CuCl_2 . 2\,HCl,$$
$$2\,CuCl_2 + SnCl_2 = 2\,CuCl + SnCl_4,$$
$$CuCl_2 + CdJ_2 = CuJ + J + CdCl_2.$$

Hz.

Alex. Naumann. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. (Gemeinschaftlich mit Wilhelm Eidmann, Paul Schulz, Ernst Vogt und Max Müller.) II. In Aceton [1]). — Zunächst wird eine Aufstellung einer großen Zahl von in Aceton l. und nicht l. anorganischen Verbb. gegeben. Genauer behandelt werden die Rkk. von Kupferchlorid, -chlorür und -bromid, Quecksilberchlorür, Wismutchlorid, Antimonchlorid, Ferrichlorid, Kobaltchlorür, Quecksilberchlorid, Stannochlorid, Cadmiumbromid, -jodid, Zinkchlorid und Silbernitrat. Die Menge der angeführten Umsetzungen, die wegen der verschiedenen Löslichkeit häufig anders als in Wasser verlaufen, ist im Auszuge nicht wiederzugeben. *Hz.*

Alex. Naumann. Reaktionen von Salzen in nichtwässerigen Lösungen. III. In Pyridin. Nach Versuchen von Johannes Schroeder [2]). — Nach Aufzählung einer großen Zahl von in Pyridin l. und nicht l. Stoffen werden folgende Erscheinungen beschrieben: *Quecksilberchlorid* und Pyridin geben das Doppelsalz $HgCl_2 . C_5H_5N$. Das Mol. Gew. des Sublimats in Pyridin ist nach dem Siedeverfahren normal, Ionenzerfall also nicht vorhanden. Mit Ammoniak entsteht $HgCl_2 . 2\,NH_3$. Mit Rhodanammonium entsteht eine Fällung von Chlorammonium, während Kalium- und Silberrhodanid keine Niederschläge liefern. Mit Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes und rotes Mercurisulfid. Durch Silbersulfat fällt Quecksilbersulfat; durch Zinnchlorür wird das Salz zu Quecksilber red. Mercurosalze werden durch Pyridin in Mercurisalz und Quecksilber gespalten, das wegen sehr feiner Verteilung sehr reaktionsfähig ist. — Aus *Kupferchlorid* und Pyridin entsteht die Doppelverb. $CuCl_2 . 2\,C_5H_5N$. Mit Schwefelwasserstoff entsteht schwarzes, unl. Sulfid. Mit Silbersulfat entsteht unl. $CuSO_4$. Aus mit Blei- und Silbernitrat versetzter Kupferchloridlsg. setzt sich nach längerem Stehen kristallinisches dunkelblaues Kupfernitrat ab. In Pyridin lösliche Cyanide, Sulfocyanide, Bromide und Jodide geben einen Umschlag von Blau in Grün, die Bildung der undissoziierten Kupferverb. mit dem entsprechenden Anion anzeigend. Ist das gleichzeitig gebildete Metallchlorid schwerl., so entsteht auch eine Fällung. — *Silbernitrat* gibt eine Verb. mit Pyridin. Mit Schwefelwasserstoff ent-

[1]) Ber. 37, 4328—4341. — [2]) Daselbst, S. 4609—4614.

steht Silbersulfid. Beim Zusammenbringen von erwärmten Schwefel- und Silbernitratlsgg. in Pyridin bildet sich Ag_2S; ebenso verhalten sich das Silberchlorid, -nitrit und -sulfat. Rhodankalium gibt einen Niederschlag von Kaliumnitrat. Metallchloride, -bromide und -jodide geben nur dann einen Niederschlag, wenn das Nitrat des Metalles nicht l. ist; analog verhalten sich Silbersulfatlsgg. in Pyridin. *Hz.*

H. W. Fischer. Studien über Metallhydroxyde. I [1]). — Vf. spricht sich gegen die Ansicht von Kremann aus und hält seine gemeinschaftlich mit Herz angegebene Ansicht über die Natur alkalischer *Chromhydroxydlsgg.* aufrecht. *Kupferhydroxyd* löst sich sowohl in $NaOH$, als auch in Na_2CO_3 und $NaHCO_3$. Die Löslichkeit fällt mit fallender Konz. der Base. Die Farbe der carbonatfreien Lsgg. ist tief violettblau. In stärkerer Schicht löschen sie Rot, Orange, Gelb, einen Teil des Grün und das äußerste sichtbare Violett aus. Sie lassen beim Stehen sehr bald den größten Teil des $Cu(OH)_2$ ausfallen. Beim Kochen wird das gesamte Hydroxyd niedergerissen. Beim Filtrieren bleibt sämtliches $Cu(OH)_2$ auf dem Filter. Der geringe Betrag der Löslichkeit und die Unfiltrierbarkeit solcher Lsgg. scheint auf eine Suspension hinzudeuten. Die Lsgg., bei denen das Carbonat an dem Lösungsvorgange in stärkerem Grade beteiligt ist, bieten das Bild einer gelösten Verb. Vf. untersuchte ferner die *Löslichkeit von Chromhydroxyd in Chromchlorid.* Dieselbe ist nicht der Konz. des Chlorids einfach proportional. Die nicht bedeutenden, gelösten Mengen beruhen wahrscheinlich auf der Bildung eines basischen Chlorids. Die Lsgg. sind sehr beständig, enthalten neben Chromhydroxyd als Verb. dasselbe auch als Kolloid. Weiter wurden Versuche über die *Löslichkeit von* $Al(OH)_3$ *in* $AlCl_3$ durchgeführt. Die erhaltenen Fll. sind im durchfallenden Lichte gelbrot opaleszierende, durchscheinende, im auffallenden Lichte milchweiße Lsgg., die nur wenig $Al(OH)_3$ enthalten, wenn sie noch durchsichtig sind. Die Versuche zeigten, daß beim $Al(OH)_3$ (ähnlich wie beim $Cr(OH)_3$) ein kleiner Teil als Verb. in Lsg. geht entsprechend der Gleichung: $Al(OH)_3 + nHCl = Al(OH)_{3-n}Cl_n + 3nH_2O$. Der größte Teil dagegen ist kolloidal gelöst; dies bezieht sich aber nur auf Lsgg., die mit „gealtertem" $Al(OH)_3$ dargestellt wurden. Wurde das kolloidal gelöste *Aluminiumhydroxyd* durch $BaSO_4$ ausgefällt und die $H^{\cdot}$-Ionenkonz. der Lsg. vor und nach dem Zusatz von $BaSO_4$ gemessen, so ergab sich ein Rückgang der $H^{\cdot}$-Ionenkonz., für die noch keine Erklärung vorhanden ist. Altes $Al(OH)_3$ löst sich in großen Mengen kolloidal in $AlCl_3$, altes $Cr(OH)_3$ nur in geringen Mengen. Während sich sogar getrocknetes $Al(OH)_3$ in erheblichen Mengen in Laugen löst, ist altes $Cr(OH)_3$ unlöslich. Nach Ansicht des Vfs. muß ein Zusammenhang zwischen der Hydrolyse und der Fähigkeit, zugleich als Verb. und als Kolloid in Lsg. zu gehen, bestehen. Durch Vermehrung der Konz. der Base oder Säure wird das Kolloid beständiger. Die entsprechende starke Säure oder Base wird Kolloidalisator genannt. Für diese die Kolloidalisierung begünstigende Wirkung des Kolloidalisators wird eine theoretische Erklärung gegeben und näher begründet. *Dz.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 39—53.

C. Matignon und F. Bourion. Allgemeine Methode zur Bereitung von wasserfreien Chloriden [1]). — Vff. haben eine Mischung von Chlor und S_2Cl_2 als ein ausgezeichnetes Mittel erkannt, um Oxyde in Chloride überzuführen. Diese Mischung reagiert bei niederer Temperatur und ermöglicht die Darst. von wasserfreien Chloriden selbst bei sehr exothermischen Oxyden. Zu diesem Zwecke wird ein trockener Cl-Strom durch eine mehr oder weniger erhitzte, mit S_2Cl_2 beschickte Retorte geleitet und passiert dann ein mit Oxyd gefülltes Glasrohr. Ist das entstandene Chlorid flüchtig, so kondensiert man die Dämpfe desselben; ist es weniger flüchtig als S_2Cl_2, so beschleunigt man die Umwandlung, indem man einen Überschuß von S_2Cl_2 anwendet, der dann gesammelt und zu weiteren Versuchen verwendet wird. Aus SiO_2 wurde so $SiCl_4$ (Sdp. 59°), aus Al_2O_3 eine *Doppelverb.* $Al_2Cl_6 . SCl_4$ erhalten. Dargestellt sind ferner nach dieser Methode *Thoriumchlorid*, $ThCl_4$ (prismatische Nadeln), die Chloride von Praseodym, Neodym und Samarium, sowie $VOCl_3$ und VCl_4. *Tr.*

C. Matignon und F. Bourion. Umwandlung von Oxyden und sauerstoffhaltigen Salzen in Chloride [2]). — Im Anschluß an frühere Versuche [3]) berichten Vff. über die Darst. folgender Chloride. Wolframsäureanhydrid gibt bei der Behandlung in einem mit S_2Cl_2 beladenen Cl-Strom 2 Oxychloride. Ein *Wolframoxychlorid* WO_2Cl_2 (gelbe, glänzende Lamellen) erhält man, wenn man WO_3 stark erhitzt, während bei mäßiger Temperatur ein *Wolframoxychlorid*, $WOCl_4$ (feine, rote Nadeln, Smp. 211°), entsteht. Aus Cr_2O_3 und Fe_2O_3 erhält man bei obiger Behandlung unter Rotglut die entsprechenden Chloride. Analog lassen sich die Oxyde von Ni, Co, Zn, Mn und Sn in Chloride überführen. Bei Borsäure war selbst in einem schwer schmelzbaren Glasrohre die Temperatur, die zur Umwandlung nötig ist, nicht zu erzielen. $BaSO_4$ verliert bei der geschilderten Rk. seinen S und O und liefert $BaCl_2$; das $CaSO_4$ verhält sich analog. Bei Fe_2O_3 und $BaSO_4$ haben Vff. die Rk. zur analytischen Bestimmung benutzt. Bei einem derartigen Gemische wird $FeCl_3$ verflüchtigt, $BaCl_2$ bleibt zurück. Auch Cr_2O_3 und $BaSO_4$ lassen sich trennen, indem man nach der Chlorierung $BaCl_2$ durch W. von Chromchlorid scheidet. *Tr.*

Harry Medforth Dawson und Ethel Elizabeth Goodson. Die Bildung von Perjodiden in Nitrobenzollösung. II. *Perjodide der Alkalimetalle und der alkalischen Erden* [4]). — Vff. untersuchen und vergleichen das Verhalten verschiedener Jodide gegenüber J in Nitrobenzollsg. und in einigen Fällen in o-Nitrotoluollsg. Zuerst werden die Löslichkeiten von NaJ, RbJ, CsJ, LiJ, $N(CH_3)_4J$, SrJ_2 und BaJ_2 in Lsgg. bestimmt, welche zunehmende Mengen von J enthalten. Hierbei zeigt sich für kleine J-Konzz. das mol. Verhältnis von J zu Jodid annähernd gleich 1. Unter diesen Bedingungen dürften Verbb. MJ_3 vorherrschen. Bei wachsender J-Konz. wächst auch das mol. Verhältnis, entsprechend der Bildung komplexer Jodide. Doch zeigen sich in einigen Fällen Abnormitäten, z. B. beim LiJ. Mit diesem Salz und Nitrobenzol wird ein Additionsprod. von der Zus. $LiJ, C_6H_5 . NO_2$ erhalten. In

[1]) Compt. rend. **138**, 631—633. — [2]) Daselbst, S. 760—761. — [3]) Daselbst, S. 631; vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Chem. Soc. J. **85**, 796—807.

einer zweiten Versuchsreihe werden die Löslichkeiten von J in Lsgg. von NaJ, RbJ, CsJ, LiJ, NH_4J, $C_6H_5NH_2.HJ$, $C_6H_5.N(CH_3)_2.HJ$, $N(CH_3)_4.J$, SrJ_2, BaJ_2 bestimmt. Das mol. Verhältnis von J zu Jodid ist hier 4, für die Salze der alkalischen Erden etwa 8. Dementsprechend werden in Lsg. „Enneajodide", MJ_9, angenommen, für Ba- und Sr-Perjodide MJ_{18}. Zur Stütze dieser Annahme kann angeführt werden, daß auch in festem Zustande Perjodide dieser Zus. dargestellt worden sind. Ähnliche Versuche, wie die vorhergehenden, wurden mit den Jodiden von Ag und Cd ausgeführt, es fand aber keine Auflösung von J, demnach keine Perjodidbildung statt. — Auch die Bromide und Chloride der Alkalimetalle sind befähigt, mit J in Nitrobenzollsg. Perjodide zu bilden. *Ba.*

Wilhelm Biltz und John Aldous Clinch. Notizen über Acetylacetonate [1]). — Vf. weist auf die Bedeutung der Acetylacetonate hin und beschreibt die Darst. von einigen derselben. *Zirkonacetylaceton.* $Zr.4C_5H_7O_2.10H_2O$. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus absolutem A. wird der Körper wasserfrei erhalten. — *Uranoacetylaceton.* $U.4C_5H_7O_2$. Smp. 176°. Es löst sich in verd. HCl mit grüner Farbe. — *Uranylacetylaceton*, $UO_2.2C_5H_7O_2.H_2O$. $Zr.4C_5H_7O_2.10H_2O$, besitzt in CCl_4-Lsgg. einfaches Mol.-Gew. Die Acetylacetonate sind zum Teil fähig, NH_3 zu addieren. — *Kobaltacetylacetonammoniak*, $Co—2C_5H_7O_2.2NH_3$, brauner, kristallisierter Niederschlag. — *Nickelacetylacetonammoniak*, $Ni.2C_5H_7O_2.(NH_3)_2$, blaßblaue Kristalle. — Pyridin- und Anilinderivate erhält man durch Umkristallisieren der einfachen Verbb. aus den betreffenden Lösungsmitteln. — *Kobaltacetylacetonpyridin*, $Co.2C_5H_7O_2(C_5H_5N)_2$, dunkelrote Kristalle. Smp. 150 bis 152°. — *Kobaltacetylacetonanilin*, $Co.2C_5H_7O_2(C_6H_5.NH_2)_2$, braune Nadeln. Für Ni gibt es entsprechende Verbb. *Ba.*

Hans Euler. Über Komplexbildung I [2]) und II [3]). Mit Hilfe von Konzentrationsketten untersucht Vf. nach der Bodländerschen Methode die *Komplexe*, die in wäss. Lsgg. aus Natriumthiosulfat und Salzen von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Cadmium sich bilden. Bei Nickel, Eisen und Zink wurde nur eine ganz minimale Komplexbildung konstatiert. Für die übrigen Metalle wurde ein Komplextypus $Me'Na(S_2O_3)_2$ bzw. bei zweiwertigen Metallen $Me''Na_2(S_2O_3)_4$ gefunden. Die Dissoziationskonstante der Komplexe beträgt im Mittel beim Thallosalz 8.10^{-4}, bei Cadmium 4.10^{-8} und bei Blei 5.10^{-8}. Zwischen der Elektroaffinität der untersuchten Metalle und ihrer Tendenz zur Komplexbildung zeigt sich kein Zusammenhang. Vf. schließt daran seine Ansichten über Komplexbildung, die von der Annahme ausgehen, daß auch Elemente amphoter sein, d. h. positive und negative Ladungen zugleich aufnehmen können. Er stellt in Analogie:

$$\overset{+\,-}{(H_3N)}\;\begin{matrix}\overset{+}{H}\\ -\\ OH\end{matrix}\quad\text{mit}\quad\overset{+\,-}{(H_3N)}\;\begin{matrix}Ag\overset{+}{N}H_3\\ -\\ OH\end{matrix}\qquad\overset{+\,-}{(H_2O)}\;\begin{matrix}\overset{+}{H}\\ -\\ OH\end{matrix}\quad\text{mit}\quad\overset{+\,-}{(H_2O)}\;\begin{matrix}Ag.\overset{+}{H_2}O\\ -\\ OH\end{matrix}$$

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 218—224. — [2]) Ber. 37, 1704—1714. — [3]) Daselbst, S. 2768—2773.

Ähnlich nimmt er an, daß z. B. das Nickelion größtenteils als $\overset{++}{Ni}(OH_2)_4$ in Lsg. ist. Daneben sind dann nur ganz geringe Mengen freier Metallionen vorhanden. — In der zweiten Abhandlung werden die *Pyridinkomplexe von Silber, Nickel, Cadmium und Zink* bestimmt. Bei allen untersuchten Metallsalzen wurde gefunden, daß sich an 1 Metallion 2 Pyridinmoll. anlagerten. Die Stabilität dieser Komplexionen ist bedeutend geringer wie die der entsprechenden Ammoniakkomplexe. Bei Silber beträgt die Zerfallskonstante 4.10^{-5}. Mit dieser Zahl vergleicht Vf. die Quadratwurzeln der bei den zweiwertigen Elementen gefundenen Dissoziationskonstanten. Die Vergleichszahl ist für Ni = $2{,}5.10^{-1}$, für Cd = $1{,}4.10^{-1}$ und für Zn = $2{,}8.10^{-1}$. Beim Silberkomplex beträgt der Temperaturkoëffizient der Zerfallskonstante 7 Proz. für einen Grad zwischen den Temperaturen von 18 bis 25°. Leitfähigkeitsmessungen ergaben, daß die Base, die aus Silberoxyd und Pyridinlsg. entsteht, sehr stark ist. Bei dem Silberkomplex wurde die Konstante auch durch Löslichkeitsbestimmungen von AgCl und Ag_2O in Pyridinlsgg. bestimmt. *Fu.*

Hans Euler. Komplexbildung [1]). — Die Annahme der Hydratation der Ionen wird gestützt durch die gleiche Wanderungsgeschwindigkeit der Cl′, Br′, J′-Ionen, ganz ungleiche Diffusionsgeschwindigkeiten der entsprechenden Moll., Proportionalität der Wanderungsgeschwindigkeiten sämtlicher Ionen in W. und Methylalkohol, ausgenommen H˙ und OH′. Nach dem Vf. werden die Werte der Lösungsdrucke viel kleiner, als die bisherigen Werte der „scheinbaren Lösungstensionen“ sind. Zum Schlusse wird die Nernstsche Darstellungsweise der Lösungstension kritisiert. *Dz.*

W. Bonsdorf. Beiträge zur Kenntnis der komplexen Ammoniakhydroxyde des Kupfers, Nickels, Cadmiums, Zinks und Silbers [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *Dz.*

Arthur Jaques. Eine natürliche chemische Regel [4]). — Eine große Anzahl von Metallsalzen bildet mit NH_3 Verbb. In einigen Fällen scheint das Salz sich direkt in irgend einer Weise mit NH_3 zu verbinden, ohne daß eine direkte atomistische Bindung zwischen dem Metall und N eintritt. Eine sehr große Zahl von Metallen bildet Verbb., in denen sie als säurebildende Elemente funktionieren, während ein anderes Metall als Base erscheint. Eine Prüfung hat nun ergeben, daß es im allgemeinen keine Metalle gibt, die zugleich Verbb. der beiden genannten Klassen bilden. Das Ergebnis der Prüfung ist in einer Tabelle zusammengestellt. In der einen Reihe derselben sind diejenigen Metalle angeführt, die vom Ammoniumradikal aufgenommen werden, die andere Reihe enthält die Metalle, deren Salze sich intramol. mit NH_3 verbinden. Ausnahmen sind von den geprüften Metallen Zn und Au. *Tr.*

W. R. Hodkinson und Arthur H. Coote. Über einige Reaktionen zwischen Ammoniumsalzen und Metallen [5]). — Ammoniumnitrat reagiert sowohl in wäss. Lsg. als auch im geschmolzenen Zustande heftig mit

---

[1]) Arkiv för Kemi **1**, 203—220; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 281. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 132—192. — [3]) JB. f. 1903, S. 252. — [4]) Chem. News **90**, 107. — [5]) Daselbst, S. 142.

einigen Metallen. Bringt man Cd in eine eiskalte gesättigte Lsg. von NO_3NH_4, so löst es sich rasch unter Gasentw. Die Fl. wird durch freies NH_3 alkalisch und gibt N beim Erhitzen auf 100° ab, wenn Cd aufhört sich zu lösen und im Überschuß vorhanden ist. Die Lsg. enthält dann wenig freies NH_3 und scheinbar die Nitrite von Cd und NH_4. Ähnlich wirken Zn und Mg, doch entstehen hier auch unlösliche Ammoniumdoppelsalze. Al, Fe, Hg und Ag bleiben von einer wäss. Lsg. des Salzes unangegriffen, während Ni, Co und Pb wenig aktiv sind. Pb überzieht sich mit etwas unl. Nitrit. Von geschmolzenem Nitrat werden Fe, Hg oder Al nicht angegriffen, beim starken Erhitzen reagiert Ag wenig, Cd, Mg, Zn, Cu, Ni, Pb und Bi zeigen jedoch eine Rk. Bei diesen Rkk. wird aus NO_3NH_4 erst wenig NH_3 abgespalten und Nitrat gebildet; der H reduziert das Metallnitrat zu Nitrit, das dann mit dem NH_4-Salze unter Entw. von N reagiert. Cadmiumpulver löst sich in einer Lsg. von Anilinnitrat, und unter 10° tritt keine merkliche Gasentw. ein, während eine beträchtliche Menge von Diazoaminobenzol gebildet wird. *Tr.*

Albert Colson. Über die Komplexbildung von Sulfaten in Lösung[1]). — Vf. ist bei seinen Untersuchungen über die N-Strahlen zu der Ansicht gelangt, daß das Mol. eines gelösten Salzes weniger einfach ist als sein gasförmiges. Er bestimmt das Mol. Gew. von $CuSO_4$, fällt dann mit H_2S, so daß er die äquivalente H_2SO_4-Menge erhält, und findet dann kryoskopisch mehr als das Doppelte des vorigen Wertes. Er schließt aus diesen Beobachtungen, verbunden mit den Ergebnissen der Analyse, daß dem $CuSO_4$ in Lsg. die Formel $[CuSO_4]_2$ zukommt. Dasselbe trifft für $MgSO_4$ zu. Vf. nimmt die Konstitutionsformel HSO_4 $-M-O-M-SO_4H$ an. Dieselbe erklärt die Acidität der Metallsulfate. Mit der Formel steht auch in Einklang, daß die Metallhydrate, von welchen sich das Salz ableitet, sich wie starke Basen verhalten und K oder Na zu verdrängen vermögen. *Ba.*

Owen Louis Shinn. Komplexe Thiosulfate[2]). — Wird eine konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit einer ammoniakalischen Kupfersalzlsg. einige Zeit stehen gelassen, so fallen dunkelblaue Kristalle von *Cupronatriumammoniumthiosulfat*, $3\,Cu_2S_2O_3 . 4\,Na_2S_2O_3 . (NH_4)_2S_2O_3 . 6\,NH_3$, aus. Schlecht ausgebildete Pyramiden, an der Luft beständig, in NH_3 l., werden durch W. zers.; die Lsgg. nehmen aus der Luft O auf. Aus der ammoniakalischen Lsg., die mit verd. H_2SO_4 eben entfärbt ist, wird das Cu mit Ammoniumthiocyanat vollständig als Cuprothiocyanat ausgefällt, ist also in der *Cuproform* vorhanden. Älteren Angaben anderer Autoren nach sollte das Salz Cu in der Cupro- und in der Cupriform enthalten. — Versetzt man eine Natriumthiosulfatlsg. mit einer ammoniakalischen, Cu- und Ag-Salze enthaltenden Lsg., so erhält man dunkelblaue Kristalle von *Cupronatriumsilberthiosulfat*, $Cu_2S_2O_3, 2\,Ag_2S_2O_3, 5\,Na_2S_2O_3, 6\,NH_3$. Die Kristalle sind größer und dunkler gefärbt als die beim Ag-freien Salz. Beide Salze explodieren beim Reiben mit $KClO_3$ und schmecken süß. Die kristallographische Untersuchung wurde von Amos P. Brown und Charles Travis durchgeführt. Die Salze sind isomorph, bilden

---

[1]) Compt. rend. **139**, 857—859. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 947—952.

tetragonale Pyramiden, die beim Cupronatriumsilberthiosulfat genauer gemessen wurden. Die Resultate der kristallographischen Untersuchung sind näher angeführt. *Dz.*

V. Kohlschütter und M. Kutscheroff. Zur Kenntnis der Metallnitrosoverbindungen [1]). — Über Metallnitrosoverbb., d. h. über eine Verbindungsklasse von NO mit Metallsalzen, ist nur wenig bekannt. Bei den *Ferronitrososalzen* kann angenommen werden, daß die NO-Gruppe durch komplexe, metallhaltige Anionen gebunden wird. Noch klarer liegen die Verhältnisse bei den *Cuprinitrosoverbb.* Es stellte sich heraus, daß die Lsgg. von $CuCl_2$ in dem Maße NO aufnehmen können, in welchem man in ihnen komplexe Moll. ($CuCl_4''$) annimmt. Der Sättigungspunkt an NO wurde an dem Konstantwerden der Leitfähigkeit erkannt. Untersucht wurden auch nichtwäss. Lsgg., nämlich solche in A., Methylalkohol, Aceton, Ameisensäure, Eisessig. *Ba.*

Herrmann Großmann. Über einige Verbindungen des Pyridins mit Nitraten zweiwertiger Metalle [2]). — Vf. hat eine Anzahl neuer Additionsverbb. des Pyridins mit Nitraten dargestellt. *Kupfernitrat-Pyridin*, $Cu(NO_3)_2 . 4 C_5H_5N$, monokline, stark pleochroitische Pyramiden, die an der Luft ihren Glanz einbüßen und unter Pyridinabgabe einen helleren Ton annehmen. *Cadmiumnitrat-Pyridin*, $Cd(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$, äußerlich ganz ähnlich dem *Zinknitrat-Pyridin*, $Zn(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$; sie kristallisieren in etwas hygroskopischen, farblosen, kurzprismatischen, monoklinen Tafeln. *Mangannitrat-Pyridin*, $Mn(NO_3)_2 . 2 Pyr . 2 H_2O$, rosa gefärbte Tafeln. Die allgemeine Formel dieser Verbb. nach der Wernerschen Theorie ist $\left(Me{<}^{2\,Pyr}_{2\,H_2O}\right)(NO_3)_2$. Die entsprechende Co- und Ni-Verb. konnte nicht dargestellt werden. — *Kobaltbromidtetrapyridin*, $CoBr_2 . 4 Pyr$, hellrosa gefärbte, rhombische, mikroskopische Täfelchen, ll. in W. *Pyridiniumkobaltbromid*, $(C_5H_6N)_2 . CoBr_4 . 2 H_2O$, große, blaugrüne, 6 seitige, etwas hygroskopische Platten. In konz. Lsg. dürfte das Anion $CoBr_4$ vorhanden sein, während beim Verdünnen Spaltung des Komplexes vor sich geht, wie der Farbenumschlag von Blau in Rosafarben beweist. *Dz.*

Herrmann Großmann. Über die Verbindungen der Metallrhodanide mit organischen Basen. I. Mitteilung [3]). — Vf. schlägt eine Änderung der Nomenklatur der Pyridin- und Chinolinverbb. vor, wonach z. B. $CuCl_2 . 2 C_5H_5N$ als Cuprichloridpyridin, $(C_5H_6N)_2CuCl_4$ als Pyridiniumcuprichlorid zu bezeichnen ist. — *Silberrhodanidpyridin*, $AgSCN . C_5H_5N$, decimeterlange, stark glänzende, prismatische Nadeln; schon bei gewöhnlicher Temperatur entweicht etwas, bei 110° sämtliches Pyridin. *Kupferrhodanürpyridin*, $CuSCN . 2 C_5H_5N$, gelbe, dünnprismatische oder derbere, dunklere Kristalle. *Bleirhodanidpyridin*, $Pb(SCN)_2 . 2 C_5H_5N$, glänzende, schwach gelbliche, rhombische Prismen. *Manganorhodanidtetrapyridin*, glänzende, farblose, monokline Prismen, welche lebhafte Interferenzfarben zeigen. Außerdem wurde ein *Di-* und *Hexapyridinmanganbromid* dargestellt. *Nickelrhodanidpyridin*,

---

[1]) Ber. 37, 3044—3052; J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1510—1521. — [2]) Ber. 37, 1253—1257. — [3]) Daselbst, S. 559—569.

$Ni(SCN)_2 . 4 C_5H_5N$, schöne, glänzende, hellblaue, monokline, prismatische Nadeln. Es scheint mit der Addition von 4 Mol. Pyridin das Maximum in der Anlagerungsfähigkeit dieser Base an die Rhodanide zweiwertiger Metalle erreicht zu sein. *Tetrapyridincadmiumrhodanid*, $Cd(SCN)_2 . 4 C_5H_5N$, lange, monokline, stark glänzende, farblose Prismen. *Cadmiumrhodaniddipyridin*, $Cd(SCN)_2 . 2 C_5H_5N$, weiße, mikroskopische Nadeln. *Pyridiniumcadmiumrhodanid*, $(C_5H_5N)Cd(SCN)_3$, ein farbloses Salz. Es wurden auch die Pyridinium-Cadmiumchloride und -bromide dargestellt. *Tetrapyridinzinkrhodanid*, $Zn(SCN)_2 . 4 C_5H_5N$, glänzende, langprismatische, monokline Kristalle. *Dipyridinzinkrhodanid*, $Zn(SCN)_2 . 2 C_5H_5N$, dünne, kurzprismatische, farblose, monokline Nadeln. *Pyridiniumzinkbromid*, $(C_5H_5N)_2 . ZnBr_4$, farblose, monokline Prismen. *Pyridiniumzinkrhodanid*, $(C_5H_5N)_2Zn(SCN)_4$, dünne, monokline Säulen. — Die früher [1]) ausgesprochenen Anschauungen über die nahen wechselseitigen Beziehungen der Halogenosalze zu den Rhodanosalzen erfahren durch diese Versuche eine weitere Stütze. *Dz.*

Allen Rogers und Edgar F. Smith. Derivate komplexer anorganischer Säuren. VI. Mitteilung [2]). — Balke und Smith [3]) haben Aluminico- und Bismuthicowolframate dargestellt, bei welchen die Verhältnisse $1 Al_2O_3 : 9 WO_3$ und $2 Bi_2O_3 : 11 WO_3$ sind. Es sind bereits komplexe Verbb. der Sesquioxyde P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3 mit Wolfram- und Molybdänsäure beschrieben worden. Vff. untersuchten nun, ob andere Sesquioxyde sich in anderen Verhältnissen mit Wolframsäure vereinigen. *Ammoniummanganicowolframat*, $8(NH_4)_2O . 2 Mn_2O_3 . 24 WO_3 . 46 H_2O$, wurde durch Erhitzen von Manganhydroxyd mit Ammoniumparawolframatlsg. in großen, roten Oktaëdern erhalten. Beim Kochen von Nickelhydroxyd mit ammoniakalischer Ammoniumparawolframatlsg. entsteht *Ammoniumnickelowolframat*, $3(NH_4)_2O . Ni_2O_3 . 16 WO_3 . 22 H_2O$, grünlichweiße Kristalle, in W. wl. Durch Umsetzung mit $BaCl_2$-Lsg. erhält man das *Ba-Salz*, $19 BaO . Ni_2O_3 . 16 WO_3$. Leitet man durch die Lsg. des NH_4-Salzes während des Abdampfens NH_3, so erhält man das blaugefärbte Salz $2(NH_4)_2O . 2 Ni_2O_3 . 8 WO_3 . 14 H_2O$. — In ähnlicher Weise wie die Ni-Salze wurden die Doppelsalze mit den Oxyden der *Cer- und Yttriumgruppe* als unbeständige, beim Trocknen durchscheinende, gummiartige, in W. unl. Verbb. dargestellt. *Ammoniumpraseodymicowolframat*, $2(NH_4)_2O . Pr_2O_3 . 16 WO_3 . 16 H_2O$, grüne, durchsichtige Masse, sehr wl. in W. *Baryumpraseodymicowolframat*, $6 BaO . Pr_2O_3 . 16 WO_3 . 9 H_2O$, weißer Niederschlag, unl. in W. — *Silberpraseodymicowolfromat*, $4 Ag_2O . Pr_2O_3 . 16 WO_3 . 8 H_2O$, grünlichweiß, unl. in W. *Ammoniumneodymicowolframat*, $3(NH_4)_2O . Nd_2O_3 . 16 WO_3 . 20 H_2O$, rosafarben, wl. in W. *Baryumneodymicowolframat*, $6 BaO . Nd_2O_3 . 16 WO_3 . 17 H_2O$, rosafarben, unl. in W. *Ammoniumlanthanicowolframat*, $2(NH_4)_2O . La_2O_3 . 16 WO_3 . 16 H_2O$, weiß. *Baryumlanthanicowolframat*, $5 BaO . La_2O_3 . 16 WO_3 . 16 H_2O$. — *Silberlanthanicowolframat*, $5 Ag_2O . La_2O_3 . 16 WO_3 . 4 H_2O$. — *Ammoniumcericowolframat*, $2(NH_4)_2O . Ce_2O_3 . 16 WO_3 . 2 H_2O$, rotes, durchsichtiges Glas, wenn trocken, unl. in W., wird durch kochendes W. zers. — Die Sesquioxyde können je

---

[1]) JB. f. 1903, S. 255. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1474—1484. — [3]) Daselbst 25, 1229; JB. f. 1903, S. 627.

nach den Verhältnissen, in welchen sie sich mit Wolfram- und Molybdänsäure vereinigen, in drei Gruppen eingeteilt werden. I. B_2O_3, Al_2O_3, P_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3, Bi_2O_3; II. Mn_2O_3, Ni_2O_3; III. Nd_2O_3, Pr_2O_3, La_2O_3, Ce_2O_3. Bei den Oxyden mit saurem Charakter (I) ist die Menge WO_3 und MO_3 (2 : 24 und 2 : 18) größer als bei den anderen Gruppen. Bei III ist das Verhältnis 1 : 16 konstant, II bildet einen Übergang zwischen I und III. Zum Schlusse danken die Vff. Dose, Masland und Poole für die Durchführung von Analysen. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Isser Davidsohn. Über die Bildung von Komplexsalzen bei Thiosäuren. Die thioglycolsauren Salze[1]). — Die Bildung von Komplexsalzen bei schwefelhaltigen Verbb. ist schon lange bekannt. Die schon von Haßliwetz[2]) untersuchten Metallsalze der *Äthylxanthogensäure* zeigten alle Eigenschaften nicht normal dissoziierender Komplexsalze. Diese Angaben konnten fast vollständig bestätigt werden, nur das Kobaltsalz wurde nicht als Kobaltoxanthogenat, sondern als Kobaltisalz erkannt. Die *Thioglycolsäure*, $CH_2SH-COOH$, ist im freien Zustande ziemlich beständig und zur Bildung wohl charakterisierter Salze sehr geneigt. Drei verschiedene Arten von Salzen sind bisher dargestellt worden, je nachdem das H-Atom der Carboxylgruppe, der Sulfhydrilgruppe oder beide durch Metall ersetzt sind. Die leichte Oxydierbarkeit der Thioglycolate gestattet, dieselben jodometrisch zu bestimmen. Die Rk. verläuft in bicarbonat-alkalischer Lsg. quantitativ gemäß der Gleichung: $2\,HSCH_2COONa + J_2 = \begin{matrix} SCH_2-COONa \\ | \\ SCH_2-COONa \end{matrix} + 2\,HJ$. *Thioglycolsaures Natrium*, $CH_2SH-COONa \cdot 3\,H_2O$, kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, ll. in W. und A., reagiert neutral, verliert $2\,H_2O$ über H_2SO_4. *Dinatriumthioglycolat*, $CH_2SNa-COONa \cdot 2\,H_2O$, sll. Prismen; die Lsg. reagiert stark alkalisch. *Thioglycolsaures Ammonium* ist außerordentlich zersetzlich und gibt sofort NH_3 an der Luft ab. *Thioglycolsaures Magnesium*, durchsichtige, weiße Prismen, ll. in W. *Thioglycolsaures Mangan*, $\begin{matrix} CH_2S \\ | \\ COO \end{matrix}\!\!>\!Mn \cdot 7\,H_2O$, rosaweiße, schwerl. Prismen; das Mn ist nicht komplex gebunden. *Thioglycolsaures Zink*, $Zn(SCH_2-COOH)_2 \cdot H_2O$, weiße, wl. Nadeln, ll. in NH_3, Ätzalkalien, Alkalicarbonatlsgg. Das Salz ist als eine komplexe Zinkthioglycolsäure anzusehen. Auch in der Verb. $Na_2Zn_2(CH_2S-COO)_3 \cdot 4\,H_2O$ ist das Zn stark komplex gebunden. Durch Fällung der wäss. Lsg. dieses Salzes mit $BaCl_2$ erhält man einen weißen Niederschlag von $BaZn_2(CH_2S-COO)_3 \cdot 3\,H_2O$. Zum Vergleich wurden die *Zinkalkalithiosulfate* dargestellt, bei welchen das Zn nicht komplex ist. Ein Doppelsalz des *thioglycolsauren Cadmiums*, $Cd = (SCH_2COONa)_2 \cdot 3\,NaCl \cdot 6\,H_2O$, schöne Prismen, konnte von NaCl nicht befreit werden. Das Cd ist stark komplex gebunden; von allen Ionenrkk. des Metalls ist nur die Fällung durch H_2S unverändert. *Cadmiumthioglycolsaures Baryum*, $Cd = (SCH_2COO)_2 \cdot Ba \cdot 18\,H_2O$. *Thioglycolsaures Nickel.* Na-Salz, $Ni = (SCH_2COONa)_2 \cdot 4\,H_2O$, grüne, gelbstichige Nadeln, l. in W.; das Ni ist nicht oder nur außerordentlich schwach komplex gebunden; $BaCl_2$ fällt aus der Lsg.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 231—248. — [2]) Ann. Chem. **122**, 87.

kein Ba-Salz. *Thioglycolsaures Kobalt*, [Co = $(SCH_2-COO)_2]_2$. CoH_2 . 11 H_2O, ist als saures Kobaltsalz der komplexen Kobaltothioglycolsäure Co$(SCH_2COOH)_2$ aufzufassen. Das *Na-Salz* der Kobaltothioglycolsäure, Co = $(SCH_2COONa)_2$. 6 H_2O, dunkelrotbraune Kristallnadeln mit grünlichem Oberflächenschimmer. *Ba-Salz*, Co = $(SCH_2COO)_2$Ba . 12 H_2O. Im Gegensatz zu den stark komplexen Kobaltothioglycolaten ist das Kobaltothiosulfat nicht oder nur äußerst schwach komplex. *Thioglycolsaures Blei*; *Na-Salz*, [Pb$(SCH_2-COO)_2]_2$PbNa_2 . 2 H_2O, lange gelbe Nadeln, sll. in W. *Na-Salz der Cuprothioglycolsäure*, Na_3Cu_5 $(SCH_2-COO)_4$. H_2O, ll., grünlichweiße Kristallnadeln, stark komplex. *Thioglycolsaures Silber*. *Na-Salz*, $Na_4Ag_2(SCH_2-COO)_3$, eigelbe, kristallinische Verb.; *NH_4-Salz*, $AgSCH_2-COONH_4$, glänzende Kristallnadeln, unl. in W., l. in HNO_3 und HCl ohne Abscheidung von AgCl. $Ag(SCH_2COO)_2(NH_4)_2H$. 9 H_2O, weiße Nadeln, in W. ll., stark komplex gebundenes Silber. *Thioglycolsaures Wismut*, Bi$(SCH_2-COOH)_3$, tiefgelb, kristallinisch, wl. in W. *Wismutthioglycolsaures Wismut*, Bi$(SCH_2-COO)_3$Bi, tiefgelbes, in W. unl. Pulver; Bi$(SCH_2-COOH)_3$. 3 $(HSCH_2-COOH)$. 5 H_2O, ll. in W. In diesen 3 Verbb. ist das Bi komplex, wenn auch nicht stark komplex gebunden. Es wurden noch die Verbb. Bi$(SCH_2COONa)_3$ und (OH)Bi = $(SCH_2COONa)_2$. 10 H_2O dargestellt. *Antimonthioglycolsäure*, Sb$(SCH_2-COOH)_3$. 12 H_2O, sehr stark komplex, gibt mit Alkalien gut kristallisierende Salze. *Arsenthioglycolsäure*, As(= $SCH_2COOH)_3$. $^1/_2$ H_2O. — Nach von H. v. Euler durchgeführten Messungen der Komplexzerfallkonstante ist dieselbe beim Cd- und Pb-Salz eine Million mal kleiner als bei den entsprechenden Thiosulfaten und von der Größenordnung $K > 10^{-15}$. Auch Zink bildet hier starke Komplexe. Es scheinen hier die beständigsten der bisher bekannten Schwefelkomplexe vorzuliegen. *Dz.*

Allgemeine analytische Methoden.

Allgemeines. — R. Abegg und W. Herz. Chemisches Praktikum. Experimentelle Einführung in präparative und analytische Arbeiten auf physikalisch-chemischer Grundlage [1]). — Das vorliegende Buch ist ein Leitfaden für den Unterricht im Anfänger-Praktikum, in welchem die chemischen Lehren streng auf moderner physikalisch-chemischer Grundlage entwickelt werden. Demgemäß werden die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz umfassend angewendet und die chemischen Gleichungen durchgehends in Ionenformeln geschrieben. Der Umstand, daß nach Verlauf von 4 Jahren eine 2. Auflage des Leitfadens notwendig wurde, und daß er bereits in die englische und russische Sprache übersetzt worden ist, beweist, daß er einem vorhandenen Bedürfnisse entsprochen hat, und daß die Vff. mit ihrer Ansicht recht haben, wonach die Einführung der modernen Theorien schon in den ersten Unterricht erfahrungsgemäß förderlich ist und keinen Schwierigkeiten begegnet. Hierauf ist ja auch schon von Ostwald in seinen „wissen-

---

[1]) 2. vermehrte und verbesserte Auflage. 8°. 129 Seiten. 3 Tabellen im Buchdeckel. Göttingen, Van den Hoeck u. Ruprecht, 1904.

schaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" hingewiesen worden, welcher gezeigt hat, wie die Anwendung der modernen Theorien in diesem Wissensgebiete dazu führt, die überwältigende Zahl von Einzelerscheinungen unter wenige einheitliche Gesichtspunkte zusammenzufassen und so die frühere Gedächtnisarbeit wesentlich zu vereinfachen. An den ersten kleineren, präparativen Teil des Buches, in welchem an typischen Beispielen die ersten praktischen Arbeiten geübt und die einschlägigen theoretischen Betrachtungen entwickelt werden, schließt sich der eigentliche analytische Abschnitt, in welchem zunächst ein Überblick über die theoretischen Grundlagen der qualitativen Analyse gegeben wird und danach die Rkk. der Elemente im einzelnen unter konsequenter Durchführung der physikalisch-chemischen Ausdrucksweise beschrieben werden. Die quantitative Analyse ist von den Vff. außer Betracht gelassen worden. Das Buch wird ohne Zweifel in den beteiligten Kreisen stets weitere Beachtung und Verbreitung finden. *Kp.*

Emil C. Behrendt und Waldemar Krühn. Kompendium der qualitativen Analyse [1]). — Daß ein Bedürfnis nach einer neuen Anleitung zur qualitativen Analyse vorlag, wird kaum allgemein anerkannt werden. Der in dem Büchlein beschriebene Analysengang ist im ganzen der allgemein übliche. Von der gerade für den Anfänger so instruktiven Ionentheorie ist kein Gebrauch gemacht. In der Atomgewichtstafel finden sich mehrere Fehler. *A.*

Otto Röhm. Maßanalyse [2]). — Die Darstellung der Maßanalyse in dem kleinen Büchlein ist dem Leserkreis der „Sammlung Göschen" angemessen klar und korrekt. Die Berechnungen würden sich stellenweise durch konsequentere Durchführung der Mol.-Rechnung übersichtlicher gestalten. Unrichtig ist S. 61 die Angabe, daß H_2S mit J in alkalischer Lsg. titriert wird. *A.*

G. Lunge. Technisch-chemische Analyse [3]). — Vf. bietet in vorliegendem Abriß einen vortrefflichen Überblick im Rahmen der „Sammlung Göschen" über die Untersuchungsmethoden auf dem Gebiete der technisch-chemischen Analyse. Indem alle wichtigeren, in Betracht kommenden Verfahren kurz, jedoch treffend beschrieben werden, wird häufig noch in bezug auf die Ausführung der Methoden im einzelnen auf die einschlägigen größeren Werke verwiesen. Im allgemeinen Teil des Werkchens werden der Begriff der chemisch-technischen Analyse, die allgemeinen Operationen zur Vorbereitung der Analyse, die technische Gasanalyse und die Gasvolumetrie behandelt. Im speziellen Teil folgen die Verfahren zur Untersuchung von Brennstoffen, Wasser, den Produkten der anorganischen Großindustrie, von Ton, Cement, künstlichen Düngemitteln, den Produkten der Gas- und Ammoniakfabrikation den wichtigsten Steinkohlenteerprodukten, Mineralölen, Ölen und Fetten, von Seife, Glycerin, Zucker, Stärke, der Spiritusfabrikation, von Essig Wein, Bier, schließlich die Verfahren zur Untersuchung von Gerbstoffen Gespinstfasern und Farbstoffen. *Kp.*

---

[1]) Berlin, S. Calvary u. Co. 8°. 132 Seiten. 3 Mk. — [2]) Leipzig, G. J. Göschen (Sammlung Göschen). Klein 8°. 14 Fig. 88 Seiten. 0,80 Mk. — [3]) Sammlung Göschen. Klein 8°. 128 Seiten mit 16 Abbild. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagshandlung, 1904.

W. Fresenius. Die Darstellung der Analysenergebnisse[1]). — Vf. hat seine Vorschläge zur einheitlichen Darlegung der Analysenergebnisse in folgende Sätze zusammengefaßt, deren Durchführung er als dringend wünschenwert erachtet: 1. In allen Fällen bei Angabe der Analysenergebnisse hinter die Namen die Formeln zu setzen; 2. unter dem Namen einer Säure nur diese selbst, nicht aber das Anhydrid, noch das Ion der Säure zu verstehen; 3. bei der Berechnung in Metalloxyden und Säureanhydriden zu schreiben: Schwefelsäure (-anhydrid) SO_3 oder Schwefelsäure (berechnet als Anhydrid) SO_3; 4. bei der Darst. in Ionen oder Ionanden die Metalle mit ihrem Namen [eventuell, wenn sie mehrere Oxydationsstufen haben, unterschieden als Mercuro-Ion (bzw. Ionand) oder Mercuri-Ion (bzw. Ionand)], die Anionen oder Anionanden als Sulfat-Ion (bzw. Sulfat-Ionand) (SO_4) usw. aufzuführen. *Bsch.*

A. C. Christomanos. Über einheitliche Ausdrucksweise der Ergebnisse der Mineralwasseranalyse[2]). — Vf. erklärt sich völlig einverstanden mit der Ansicht von W. Fresenius[3]), was die Analysenergebnisse im allgemeinen anlangt, protestiert aber gegen die Ausdehnung einer solchen einheitlichen Ausdrucksweise auf die Resultate der Mineralwasseranalysen, bei welchen unbedingt auch der Wirkung Rechnung getragen werden soll, ohne daß diese vorher klinisch und pharmakologisch konstatiert worden wäre. Er schlägt daher dem Kongreß die Annahme folgender Punkte vor: 1. Es sind bei Angabe der Analysenergebnisse der Mineralwässer stets die Formeln hinter die Namen der Bestandteile zu setzen. 2. Die Resultate sind dualistisch und zugleich auch in Ionenform aufzustellen, jedoch nicht kollektiv zusammengefaßt, so daß jedem Ion ein dazugehöriges Anion entspricht. 3. Der Kongreß möge beschließen, daß Studien über die annähernde Darst. der Ergebnisse in Form von physiologisch wirksamen und möglichen Salzen gemacht werden. 4. Der Gleichförmigkeit wegen beantragt Vf., die Analysenresultate in Grammen und nicht etwa, wie meist bisher, auf Quantitäten von 1000 oder 10000 g H_2O, sondern auf 1 l zu beziehen. 5. Jede Wasseranalyse führe die Temperatur des Wassers und der Luft unter Angabe des Tagesdatums an und bemerke auch das spez. Gew. — korr. oder unkorr. — und den Barometerstand. Nach stattgehabtem Meinungsaustausch werden die Vorschläge des Vfs. in folgender abgeänderter Form angenommen: 1. Es sind bei Angabe der Analysenergebnisse der Mineralwässer stets die Formeln hinter die Namen der Bestandteile zu setzen. 2. Der Gleichförmigkeit wegen sind die Analysenresultate in Grammen anzugeben und nicht, wie bisher üblich, auf Quantitäten von 1000 oder 10000 g H_2O, sondern auf 1 l zu beziehen. 3. Jeder Wasseranalyse ist die Temperatur des Wassers und der Luft, sowie das spez. Gew. — korr. oder unkorr. — unter Angabe des Tagesdatums beizufügen. *Bsch.*

J. Wagner. Welche Anforderungen sind an im Verkehr als chemisch rein bezeichnete Reagenzien zu stellen?[4]). — Diese von Murmann-Wien auf dem III. Intern. Kongreß zu Wien angeregte Frage,

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 251—258. — [2]) Daselbst, S. 261—268. — [3]) Vgl. vorsteh. Referat. — [4]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 347—353.

deren Thesen in der Schlußsitzung des gleichen Kongresses gebilligt waren, ist auf dem IV. Intern. Kongr. f. angew. Chem. zu Paris zunächst nicht weiter erörtert worden. Vf. stellt, zunächst für eine Diskussion, der Sektion folgende Leitsätze anheim und bittet, sie als Beschlüsse an den Kongreß weiter zu geben: 1. Es ist nicht wünschenswert, daß weiterhin Reagenzien mit der Bezeichnung „Garantiert rein" im Handel vorkommen. 2. Es ist wünschenswert, daß für bestimmte Zwecke Stoffe von dem Verkäufer bzw. Fabrikanten, und zwar in jeder für sich dargestellten Menge, einer Prüfung auf Gehalt, Wirkungswert, Verunreinigungen unterzogen werden und als vorgeprüfte Stoffe oder Reagenzien in den Handel kommen. 3. Jeder verkauften Probe so bezeichneter Stoffe ist die Prüfungsvorschrift und nach Umständen das Prüfungsergebnis beizulegen. 4. Vorgeprüfte Stoffe sind unter dem Siegel des Fabrikanten in den Handel zu bringen. 5. Es ist dahin zu wirken, Prüfungsvorschriften für Reagenzien mit Rücksicht auf ihre Anwendung aufzustellen und solche bis zum nächsten Intern. Kongr. f. angew. Chem. zu erörtern (siehe nachstehendes Referat). *Bsch.*

C. Bischoff. Anforderungen an den Handel mit garantiert reinen Reagenzien vom Standpunkte der forensischen Chemie [1]). — Der Inhalt der Ausführungen des Vfs. läßt sich, zum Teil in Anlehnung an die Ausführungen von J. Wagner (vorstehendes Ref.) in folgende Schlußsätze zusammenfassen: Im Handel mit reinen Reagenzien erscheint es wünschenswert, den besonderen Anforderungen der gerichtlichen Chemie durch reichlicheres Angebot geeigneter „Reagenzien für forensische Zwecke" mehr als bisher Rechnung zu tragen. 2. Es empfiehlt sich bei Reagenzien, welche „für forensische Zwecke" angeboten werden, tunlichst den Reinheitsgrad oder das Reinigungsverfahren bzw. Darst.-Verfahren anzudeuten. — In der sich anschließenden Diskussion macht Bannow darauf aufmerksam, daß durch eine besondere, bei veränderlichen Substanzen wiederholte Prüfung einer Ware der Preis natürlich auch nicht unbedeutend verteuert werden würde. J. Wagner beantragt darauf die von beiden Referenten aufgestellten Leitsätze prinzipiell anzunehmen, Satz 3 (vgl. vorstehendes Referat) der von ihm beantragten Leitsätze aber folgende Fassung zu geben: Jeder verkauften Probe so bezeichneter Stoffe ist die Prüfungsvorschrift und auf besonderen Wunsch das Prüfungsergebnis beizugeben. Der Antrag wird angenommen. *Bsch.*

J. Nicolle. Zur Frage der Probenahme [2]). — Vf. bringt folgende Anträge ein: Es wird eine internationale Kommission ernannt, welche allgemeine Regeln für die Probenahme von Analysensubstanz aufzustellen hat. Diese Kommission soll aus Industriellen, Kaufleuten und Analytikern zusammengesetzt sein. Die Kommission hat einen Bericht und Leitsätze aufzustellen, welche zur Bestätigung dem nächsten Kongreß für angewandte Chemie vorzulegen sind. In der Diskussion hebt E. Hintz hervor, daß allgemeine Regeln über Bemusterung sich bei der Verschiedenartigkeit des Materials nicht aufstellen lassen. Er schlägt vor, zunächst die Frage zu studieren und Material zu sammeln. M. Chesneau macht den Vorschlag, den Gegenstand als noch nicht spruchreif

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 353—360. — [2]) Daselbst, S. 385—389.

und ungenügend vorbereitet der Analysenkommission zu überweisen, worauf Antrag Nicolle abgelehnt und Antrag Chesneau angenommen wird. *Bsch.*

Eduard Juon. Über Probenehmen in metallurgischen Betrieben[1]). — An der Hand einiger aus der Praxis gegriffener Beispiele zeigt Vf. wie wichtig und schwierig eine richtige Probenahme bei technischen Analysen ist. An einem Kupfererze war z. B. durch längeren Transport eine derartige Entmischung eingetreten, daß Gruben- und Hüttenproben um etwa 15 Proz. differierten. Ferner müsse man bei Lieferungsverträgen einen Probenahmemodus ausmachen. Bei den sehr hygroskopischen Brennmaterialien sei die Ermittelung des Feuchtigkeitsgehaltes besonders wichtig. Vf. bespricht dann, wie man bei Schlacken, Roh- und Konz.-Steinen, Speisen, Metallhalb- und Abfallprodd., Metallen und Metalllegierungen Proben zieht, indem er hierbei charakteristische Fälle aus der Praxis anführt. *Tr.*

Fr. Bullnheimer. Einigung betreffend die anzuwendenden Methoden bei Bewertung von Erzen und Hüttenprodukten[2]). — Vf. führt aus, daß manche Differenzen, welche bei der Bewertung von Erzen oder Hüttenprodd. entstehen, teils auf mangelhafte Bemusterung, teils auf ungenügende Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehaltes zurückzuführen sind. Hierin solle man eine Einigung herbeiführen. Was die Methoden der Metallbestimmung anlangt, so sei anzustreben, daß man als absolut zuverlässig bekannte Methoden vorschreibe und, wo dies nicht möglich, die weniger zuverlässigen Methoden genau präzisiere. Donath hält die Sache noch nicht für spruchreif, weshalb es auch nicht erwünscht sei, in eine Diskussion über das Thema einzutreten. *Bsch.*

Albert Neumann. Nachträge zur „Säuregemischveraschung" und zu den an diese angeknüpften Bestimmungsmethoden[3]). — Nach Vf. ist es ratsam, bei der Säuregemischveraschung die Säure aus einem gebogenen Tropftrichter zufließen zu lassen, da sonst die auftretenden nitrosen Gase den Glashahn des Trichters lockern können. Flüssige Substanzen wie Milch kocht man zunächst mit konz. HNO_3 im Veraschungskolben ein. Um unnötigen HNO_3-Verlust zu verhüten, wird die Verbrennung mit kleiner Flamme vorgenommen. Bei der Fe-Bestimmung wird eine konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg. erst vor dem Gebrauche entsprechend verd., da eine zu verd. Lsg. zu zersetzlich ist. Bei der P_2O_5-Bestimmung darf man nicht mehr als 40 ccm Säuregemisch benutzen, und die Menge des Ammoniumnitrats muß so bemessen werden, daß die Fl. den fünften Teil einer 50%igen Lsg. enthält. Um schließlich in N-haltigen Substanzen HCl zu bestimmen, muß die saure Zers.-Fl. $^1/_2$ Stunde gekocht werden, um NOOH und HCN zu beseitigen. *Tr.*

M. Dittrich. Über Filtrieren und Veraschen von schleimigen Niederschlägen[4]). — Gelatinöse, schleimig werdende Niederschläge, wie z. B. Eisenhydroxyde, filtrieren bekanntlich sehr schlecht. Man kann diesen Übelstand vermeiden, wenn man der Lsg. vor der Filtration einen wäss. Brei von Filtrierpapier (am besten Filter 589 von Schleicher

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1544—1548, 1571—1577. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. II, 199. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. 43, 32—36; vgl. bezüglich der früheren Mitteilung JB. f. 1903, S. 262. — [4]) Ber. 37, 1840—1842.

und Schüll) zusetzt. Der Glührückstand besteht dann nicht aus harten Stückchen, sondern ist fein pulvrig. *Hz.*

Karl Windisch. Über die Beschaffenheit des Filtrierasbests [1]). — Beim Behandeln von 10 Mustern von Filtrierasbest während mehrerer Tage mit heißem W. gingen bis 11 Proz. in Lsg., welche eine alkalische Rk. verursachten; Wein griff ebenfalls stark an: das Extrakt war vermehrt, die Säure vermindert, die Asche durch Aufnahme von MgO und CaO erheblich erhöht und deren Alkalität ebenfalls vergrößert. Beim bloßen Filtrieren des Weines durch Asbest liegen die Verhältnisse günstiger, es ist deshalb erforderlich, die Filtrierasbeste nicht nur auf ihr Filtrationsvermögen hin, sondern auch auf ihre Löslichkeit in W. und Wein zu untersuchen. Ganz einwandsfreie Asbestsorten scheint es im Handel nicht zu geben. *Tl.*

A. Noyes. Eine Methode der qualitativen Analyse für alle durch Schwefelwasserstoff niederschlagbaren Metalle. Vorläufige Mitteilung. In Gemeinschaft mit G. V. Sammet und C. R. Robinson [2]). — Vf. weist darauf hin, daß es an einem vollständigen Gange der qualitativen Analyse unter Berücksichtigung der selten vorkommenden Elemente bisher gefehlt habe. Er teilt in tabellarischer Übersicht eine Arbeit mit, die er aber noch nicht ganz beendet hat. Bei dem Analysengange ist auch auf die Auffindung von Os, Nb, Ta, Ge, Pd, Te, Ru, Ir und Rh Rücksicht genommen. *Bsch.*

Qualitative und Gewichtsanalyse. C. Reichard. Über die Empfindlichkeit der Natriumnitroprussid-Reaktion [3]). — Vf. kommt auf Grund seiner Versuche zu folgendem Ergebnisse. In möglichst gesättigter Lsg. angewendet, ist genanntes Reagens imstande, noch 0,000018 g H_2S als Gas oder in Form von Ammonium- oder Alkalisulfid nachzuweisen. Bei Verwendung von Kapillarröhren erhöht sich die Schärfe der Rk. um das Zehnfache. Die Rkk. nehmen an Intensität, wo es sich um geringe Sulfidmengen handelt, ab bzw. zu, entsprechend der Konz. der Lsgg., nicht dem Mengenverhältnis entsprechend. $NaOH$ verhindert bzw. vernichtet die Rk.; muß man bei geringen Mengen H_2S an eine Base binden, so wähle man besser NH_3, alkalische Lsgg. sind tunlichst zu neutralisieren. Die Intensität der Rk. ist nur vom H_2S-, nicht vom S-Gehalte abhängig. *Tr.*

C. Reichard. Über die Einwirkung des Natriumnitroprussids auf Alkalien, Carbonate, Bicarbonate und Ammoniak [4]). — Nach Vf. wird eine mit $NaOH$ oder KOH versetzte Fl. (H_2O) durch einen Tropfen einer 20%igen *Natriumnitroprussidlsg.* gelb gefärbt. Die Intensität der Färbung hängt vom Alkaligehalt ab. NH_3 zeigt diese Färbung nicht oder nur in schwachem Maße, bei $NaHCO_3$ bleibt die Gelbfärbung aus. Auch eine konz. Lsg. von Na_2CO_3 wird durch einen Tropfen der Nitroprussidnatriumlsg. nicht gefärbt. Vf. bespricht außer den genannten Farbrkk. noch weitere, bei denen er das Reagens zu Gemischen von Ätzalkalien und Alkalicarbonaten bzw. Bicarbonaten gibt. *Tr.*

---

[1]) Wochenschr. f. Brauerei 21, 547—548; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1621—1622. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 389—393. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 222—230. — [4]) Daselbst, S. 275—279.

H. Boetticher. Über eine Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe, speziell bei Gegenwart von Nickel und Kobalt[1]). — Eine leichte Trennung und unzweifelhafte Erkennung der einzelnen Metalle erreicht Vf. nach folgender Methode. Der Schwefelammoniumniederschlag, CoS, NiS, FeS, ZnS, MnS, $Al(OH)_3$ und $Cr(OH)_3$, wird in einem Schälchen mit wenig starker HCl gekocht, indem man, sobald die H_2S-Entw. beendet ist, noch etwas HNO_3 zufügt. Nach dem Abdampfen bis zur Sirupdicke nimmt man den Rückstand mit W. und etwas HCl auf, filtriert den nicht gelösten S ab, fügt NaOH im Überschuß zum klaren Filtrat, sowie reichlich Bromwasser bzw. reines Br und erwärmt gelinde. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag besteht nunmehr aus den Hydroxyden von Co, Ni, Mn, Fe, das Filtrat enthält Al, Zn, Cr. Bei Abwesenheit von Cr, worüber die Vorprüfung entscheidet, läßt man den erwähnten Bromzusatz weg. Das Filtrat, welches Al, Zn, Cr enthält, säuert man mit einem möglichst geringen HCl-Überschuß an, gibt kohlensaures NH_4 bis zur stark alkalischen Rk. hinzu und kocht auf. Hierbei fällt Al als basisches Al-Carbonat aus, welches man vor dem Filtrieren erst gut absitzen läßt, da es schlecht filtriert. Zur Kontrolle löst man den Al-Niederschlag in HCl, gibt NaOH im Überschuß hinzu, hierauf NH_4Cl und sieht zu, ob beim Erwärmen $Al(OH)_3$ sich bildet. Im Filtrat vom basischen Al-Carbonat kocht man erst ohne, dann mit NaOH-Zusatz die NH_4-Salze weg, beseitigt eine hierbei etwa entstehende Trübung durch wenig HCl und fällt Zn mit Soda. Zur Kontrolle löst man den Zn-Niederschlag in NH_3 und fällt mit NH_4SH weißes ZnS aus. Das Filtrat vom ersten Zn-Niederschlage wird mit Essigsäure sauer gemacht, die CO_2 durch Erwärmen ausgetrieben und Cr mit essigsaurem Blei als gelbes Bleichromat gefällt. Weiterhin löst man den Niederschlag, der aus den Hydroxyden von Co, Ni, Fe und Mn besteht, in wenig konz. HCl, entfernt durch Abdampfen den HCl-Überschuß, spült mit W. in ein Kölbchen, macht stark ammoniakalisch, schüttelt das verschlossene Kölbchen kräftig, versetzt mit 2 bis 3 ccm H_2O_2 und erwärmt bis zum Sieden. Hierdurch wird eventuell in der NH_3-Lsg. enthaltenes Mn abgeschieden. Der Niederschlag besteht nunmehr aus $Mn(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$, das NH_3-Filtrat kann Ni und Co gelöst enthalten. Die Ni- und Co-Lsg. dunstet man ab und prüft auf beide Metalle in bekannter Weise, indem man Co als Kaliumkobaltnitrit fällt und im Filtrat davon mit NaOH auf Ni prüft. Eisen und Mn werden gleichfalls in bekannter Weise getrennt, indem man Fe als basisches Acetat abscheidet. Im Filtrat hiervon bzw. in der eisenfreien Lsg. beseitigt man noch geringe Spuren von Co, Ni, Fe durch Einleiten von H_2S und fällt Mn im Filtrat nach Zusatz von NH_3 mit NH_4SH. Auf Phosphorsäure prüft man in dem Niederschlage $Fe(OH)_3 + Mn(OH)_3$. *Tr.*

Tischborne. Über eine allgemeine Methode zur qualitativen Bestimmung der Anwesenheit eines Oxyds[2]). — Die Methode beruht auf der Rk. von Phenolphtaleïn mit Alkalicarbonaten und -bicarbonaten und auf der Tatsache, daß die meisten Metalloxyde einen Teil des sauren Carbonats in normales verwandeln. Vf. arbeitet mit 5%iger Lsg. von

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 99—104. — [2]) Chem. News 90, 33.

$NaHCO_3$ und neutralisiert dieselbe erst genau. Das Oxyd wird dann mit der Lsg. in Berührung gebracht und abfiltriert. Nach dieser Behandlung tritt eine starke Phenolphtaleïnfärbung auf. Oxyde von Mineralien, sowie Ferri- und Aluminiumoxyd reagieren schlecht oder gar nicht mit $NaHCO_3$. *Ba.*

Alfred C. Chapman. Über die Anwendung von Palladiumwasserstoff als Reduktionsmittel in der quantitativen Analyse[1]). — Mit H „beladenes" Pd oder gewöhnlich *Palladiumwasserstoff* ist schon seit Graham bekannt. 1871 haben ihn Böttger und 1885 Schwarzenbach und Kritschewsky[2]) als analytisches Reduktionsmittel empfohlen. Der Vf. hat das Pd zu seinen Versuchen in Form von Folie von einer Dicke, daß 25 qcm etwa 8 g wogen, verwendet. Ein solches Stück als negative Elektrode in einer gewöhnlichen Zelle wurde in verd. H_2SO_4 geladen, wobei es das 800- bis 1100fache seines Vol. an Gas aufnahm, gewaschen und in die Versuchslsg. gebracht, welche langsam zum Kochen erhitzt wurde. Die Wirksamkeit einer solchen geladenen Folie hängt mehr von ihrer Oberflächenbeschaffenheit als von der aufgenommenen H-Menge ab. Bei längerem Gebrauch läßt die Wirksamkeit nach, kann aber durch Ausglühen im H-Strom und neue Ladung wieder hergestellt werden. — Ferrisalze werden leicht und vollständig zu Ferrosalzen red., wobei P_2O_5 und Al-Salze die Wirkung des Pd nicht beeinflussen. Während ungeladenes Pd von saurer $FeCl_3$-Lsg. nach der Gleichung $Pd + 2FeCl_3 = PdCl_2 + 2FeCl_2$ aufgelöst wird, lösen sich von geladenem Pd nur ganz unbedeutende Spuren, bei 7 stündiger Einw. weniger als 1 mg. Chromate werden leicht zu Chromoxydsalzen, Cuprisalze zu Cuprosalzen und bei sehr langer Einw. zu metallischem Cu, Mercurisalze zu Mercurosalzen und teilweise zu Hg, Stannisalze zu Stannosalzen red. Arsensäure wird fast nicht verändert, nur ganz geringe Entw. von Arsenwasserstoff wurde bemerkt. Lsgg. von $KMnO_4$ werden nur in sehr verd. Zustande völlig red., konzentriertere nur unvollkommen, weil Mn-Hydroxyde ausfallen. $KClO_3$ wird bis zu 94 Proz., $KClO_4$, Bromate und Jodate nur sehr wenig, KNO_3 zu 10 Proz. red. Schwach alkalische Ferricyankaliumlsg. wird durch 20 Minuten langes Kochen glatt red. Die Red. von V_2O_5 und MoO_3 ist unvollständig; mit CeO_2 sind die Versuche noch nicht abgeschlossen. *Tl.*

Hans H. Pringsheim. Zum Gebrauche des Natriumsuperoxyds in der Analyse[3]). — Um Mißverständnisse zu vermeiden, teilt Vf. mit, daß die von ihm vorgeschlagene quantitative Bestimmung von Halogen, P und As im Stahltiegel mit lose aufgelegtem, nicht aufgeschraubtem Deckel ohne jede Gefahr sich ausführen läßt, und daß er diese Methode lange Zeit hindurch bei S-Bestimmungen in Kohlen und Koks erprobt habe. Er benutze allerdings meist nicht mehr als 3 bis 5 g Na_2O_2, während Konek bei der Mehlanalyse 18 g angewandt hat. Die Explosion wird hierdurch heftiger und der zu benutzende App. komplizierter. *Tr.*

G. v. Knorre. Über die Verwendung des Nitrosonaphtols in der quantitativen Analyse, insbesondere zur Trennung von Eisen und

---

[1]) Analyst 29, 346—357. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 25, 374, 375. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1454—1455.

Zirkon [1]). — Da Al und Fe sich mittels *Nitrosonaphtol* ungemein scharf trennen lassen, so hat Vf. auch mit diesem Reagens eine Trennung von Fe und Zr zu erzielen versucht. Es zeigte sich, nachdem die Trennung unter den verschiedensten Bedingungen versucht war, daß Fe in Ggw. von Oxalsäure durch Nitrosonaphtol nur dann quantitativ ausgefällt wird, wenn man mit HCl stark ansäuert und heiß fällt. Oxalsäure setzt man so viel zur Lsg. des Salzgemisches hinzu, daß der Niederschlag von Zirkonoxalat sich wieder klar löst, säuert dann mit HCl an, erhitzt zum Sieden und fällt mit einer Lsg. von Nitrosonaphtol in Essigsäure (90 Proz.). Nach dem Abkühlen der Fl. sammelt man den Niederschlag von Ferrinitrosonaphtol und fällt Zr im Filtrat als Hydroxyd mit NH_3. Das so ausgefällte Hydroxyd ist durch beigemengte organische Substanzen braungelb gefärbt und filtriert infolge seiner schleimigen Beschaffenheit langsam. Aus diesem Grunde tut man gut, vor dem Ausfällen des Hydroxyds die organische Substanz zum größten Teile zu zerstören. Zu diesem Zwecke entfernt man durch Eindampfen möglichst die Essigsäure und kocht darauf mit HCl unter wiederholtem Zusatz von $KClO_3$. Beim Veraschen der NH_3-Fällung erhält man dann schneeweiße Zirkonerde. Noch ratsamer dürfte es hingegen sein, in dem einen Falle nur Fe, im anderen Fe + Zr zu ermitteln und Zr aus der Differenz zu berechnen. Weitere Versuche des Vfs. lehren, daß in Ggw. von Weinsäure oder weinsaurem NH_4 das Fe durch Nitrosonaphtol ebenfalls quantitativ ausgefällt werden kann. Die vollständige Fällung erfolgt auch ohne stärkeres Ansäuern mit HCl. Da Ferrinitrosonaphtol besser filtriert als das nach der bisher üblichen Trennungsmethode erhaltene FeS, so dürfte die neue der älteren Methode vorzuziehen sein. Zum Schluß bespricht Vf. noch kurz die verschiedenen Trennungsverfahren, bei denen Nitrosonaphtol zur Verwendung gelangt. Bei derartigen Fällungen, die man mittels des genannten Reagens ausführt, ist es häufig nötig, wenn man im Filtrat der Fällung andere Bestandteile noch bestimmen will, vorher in der oben angedeuteten Weise die organische Substanz zu zerstören. *Tr.*

P. Jannasch und W. Gottschalk. Über quantitative Fällungen und Trennungen mit Ozon [2]). — In einer vorläufigen Mitteilung macht Vf. auf die Verwendung von *Ozon* bei der Analyse aufmerksam und führt als Beleg eine Mn-Bestimmung an, bei der Mn durch Einleiten von ozonisiertem O in die mit Essigsäure angesäuerte Lsg. von Ammonium-Mangansulfat bestimmt wurde. Im Filtrat von der so erhaltenen Fällung war Mn nicht mehr nachweisbar. *Tr.*

M. Dittrich und K. Hassel. Über die Verwendung von Persulfat zu quantitativen Trennungen [3]). — Da v. Knorre an einer scharfen Trennung des Mn von Cu, Zn, Cd, Ni und Mg gezweifelt hat [4]), so sehen sich Vff. veranlaßt, ihre Methode [5]) nochmals auf ihre Richtigkeit zu prüfen bzw. prüfen zu lassen. Sie führen zu diesem Zwecke eigene Kontrollanalysen an, sowie solche, die von fremder Hand ausgeführt sind, und beweisen hierdurch, daß selbst in Händen von weniger ge-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 641—647, 676—678. — [2]) Ber. 37, 3111. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 382—387. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 263. — [5]) Daselbst.

übten Analytikern diese Trennungsmethode mit bestem Vorteil sich verwenden läßt. Der Grund, weshalb v. Knorre keine scharfen Resultate erhalten habe, liege darin, daß er viel zu große Substanzmengen (3 g) verarbeitet und in solchem Falle eine nochmalige Lsg. des MnO_2-Niederschlages unterlassen hat. *Tr.*

C. Mai und H. Kurt. Der forensisch-chemische Nachweis von Giften in den Rückständen verbrannter Leichen [1]). — Vff. beschränken ihre Versuche, da ein Nachweis auf P und Alkaloide unter diesen Bedingungen ausgeschlossen ist, Schwermetalle (Cu, Pb usw.) aber wegen ihrer Nichtflüchtigkeit dem Nachweise keine Schwierigkeit bieten werden, nur auf die Beobachtung des Verhaltens von As, CNH und Hg bei der Verbrennung von damit vergifteten Tieren. Die Versuche wurden mit einem besonderen Ofen ausgeführt, dessen Temperatur bei voller Feuerung 1120° betrug. Es ergab sich, daß der forensisch-chemische Nachweis von As in den Rückständen verbrannter Leichen möglich ist und daß hierbei hauptsächlich die Asche der Knochen in Betracht kommt. Hingegen ist der Nachweis von Cyanverbb. in der Asche nicht mehr möglich bei Körpern, die mit HCN oder KCN vergiftet waren. Ein Gleiches konnte bei mit Hg vergifteten Körpern konstatiert werden. Das in der Asche der Knochen angetroffene As scheint der Hauptmenge nach in der fünfwertigen Form vorzuliegen. Die quantitative Bestimmung der in den Verbrennungsrückständen enthaltenen As-Mengen bietet erhebliche Schwierigkeiten. *Tr.*

Elektroanalyse. Hollard und Bertiaux. Einfluß der Gase auf die Trennung der Metalle durch Elektrolyse; Trennung von Nickel und Zink [2]). — Hierüber wurde bereits im vorigen Jahre berichtet [3]). *H. D.*

A. Hollard. Anwendung der Theorie der Elektrolyse auf die Trennung der Metalle untereinander [4]). — Nach anderen Quellen bereits besprochen [5]). *H. D.*

A. Hollard und L. Bertiaux. Anwendung von komplexen Salzen bei elektrolytischen Analysen. Trennungen des Kupfers von Arsen und Antimon, des Nickels von Zink, des Zinks von Eisen usw. [6]). — Haupterfordernis für eine solche Trennung ist, daß man die Metalle, welche in Lsg. bleiben sollen, bei der Elektrolyse in komplexe Verbb. überführt. Um bei einem arsenhaltigen Cu die Abscheidung von As an der Kathode zu verhüten, muß man As im Zustande von AsO_4-Ionen anwenden und auch während der Elektrolyse erhalten, was Vff. durch Zusatz von etwas Ferrisulfat erreichten. Ist Cu von Sb begleitet, so setzt man $PbSO_4$ (0,4 g) hinzu, PbO_2 setzt sich dann an der Anode ab und hält Sb zurück. Um Zn von Fe zu trennen, schlagen Vff. vor, das Zn in das komplexe Nitrit von Zn und NH_4 überzuführen, von dem Vff. bis auf weiteres die Zus. $(NH_4)_2[(NO_2)_4Zn]$ annehmen. Zur Trennung wird die Sulfatlsg. von Ni und Zn nacheinander mit $MgSO_4$, NH_3, verd. H_2SO_4, NO_3NH_4 und SO_2 versetzt. Die Fl. wird dann bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches erhitzt, verd., mit NH_3 versetzt und mit 1 Amp. bei 85° elektrolysiert. Zn und Fe lassen sich auch

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1601—1605. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 102—104. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 267. — [4]) Chem. News **89**, 110—113, 125—127. — [5]) JB. f. 1903, S. 267. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 900—904.

trennen, wenn man Fe in Ferrocyanid überführt. Zu diesem Zwecke wird zunächst Fe mit SO_2 red., der Überschuß an letzterer entfernt, die Fl. mit Na_2CO_3 in der Wärme versetzt, SO_2 dann wieder bis zur Lsg. des entstandenen Niederschlages zugegeben und nach weiterem Zufügen von CNK und NaOH die verd. Lsg. in der Kälte mit 0,4 Amp. elektrolysiert. Das abgeschiedene Zn enthält geringe Mengen Fe, die man mit $KMnO_4$ bestimmt. Gelegentlich der Analyse von Handelskupfer haben Vff. früher [1]) schon eine Methode beschrieben, die auf die Verwendung von komplexen Salzen bei der Trennung von Sb, Sn und Cu begründet ist. Da von A. Fischer [2]) neuerdings eine gleiche Trennungsmethode beschrieben wird, so wahren sich Vf. diesem Forscher gegenüber die Priorität. *Tr.*

Ralph E. Myers. Resultate, die bei der elektrochemischen Analyse mit Hilfe einer Quecksilberkathode erhalten sind [3]). — In ein Becherglas tauchte ein dünner Pt-Draht ein, der mit Hg in Berührung war, das Glas stand auf einer Cu-Platte, die mit der negativen Elektrode einer Batterie in Verb. stand. Der Pt-Draht war gleichfalls mit der Cu-Platte in Berührung gebracht. Nach der Elektrolyse wurde der Elektrolyt entfernt und das Hg mit W., A. und Ä. vor der Wägung gewaschen. Chrom läßt sich mit einer solchen Hg-Kathode bestimmen. Das gebildete Cr-Amalgam wird durch W. rasch zersetzt, indem sich auf der Hg-Oberfläche dann metallisches Cr als feines schwarzes Pulver abscheidet. Man muß daher das Amalgam so rasch wie möglich waschen. Vf. hofft die rasche Zersetzbarkeit des Cr-Amalgams zur Darst. von besonders reinem Cr verwenden zu können. Elektrolysiert man eine Lsg., die Cr- und Al-Sulfat enthält, so wird Cr im Hg niedergeschlagen, während Al in Lsg. bleibt und anderweitig bestimmt werden kann. Analog kann man Cr von Be trennen. Wird MoO_3 in schwefelsaurer Lsg. elektrolysiert, so bildet sich glänzendweißes Mo-Amalgam, das dann direkt gewogen wird. Da eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von Natriumvanadat zu einer blauen Verb. red. wird, so kann man, da hierbei das Gewicht der Hg-Kathode nicht zunimmt, Vd von Mo trennen. Vf. hat schließlich auch Fe mit einer Hg-Kathode als Fe-Amalgam bestimmt und von Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Yttrium, Vanadium, Beryllium und Aluminium, die aus ihren Sulfatlsgg. unter obigen Bedingungen nicht abgeschieden werden, getrennt. *Tr.*

A. Coehn und W. Kettembeil. Versuche zur elektrolytischen Trennung der Erdalkalimetalle [4]). — Die von Le Blanc und Freudenberg [5]) angegebene elektroanalytische Trennungsmethode von Metallen mit einer Spannung, die zwischen den beiden Zersetzungsspannungen der in Lsg. befindlichen Metallsalze liegt, würde sich auf die Erdalkalimetalle ausdehnen lassen, wenn die Abscheidungsspannungen derselben an Hg-Kathoden, d. h. die Potentiale, bei denen sie Amalgam bilden, weit genug auseinander liegen. Vorversuche mit Mg, welches schwer Amalgam bildet, und Ba zeigten die Möglichkeit, Ba quantitativ von Mg zu trennen. Wichtiger ist die chemisch schwierigere Trennung der *Erd-*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 29, 262; vgl. JB. f. 1903, S. 421. — [2]) Ber. 36, 2348; vgl. JB. f. 1903, S. 421. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1124—1135. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 198—212. — [5]) JB. f. 1893, S. 176.

alkalimetalle untereinander. Es wurden die Zersetzungskurven aufgenommen und es ergaben sich Knicke, die der Amalgambildung entsprechen, bei genügend weit auseinander liegenden Spannungen. Die Differenzen für den Eintritt der Amalgambildung aus gesättigten Chloridlsgg. sind: Ba–Sr = 0,2, Sr–Ca = 0,25, Ba–Ca = 0,45 Volt. In n-Lsgg. liegen sie noch weiter auseinander, weil die Salze um so löslicher sind, je schwächer das Kation ist. Aus einer Lsg., die in 20 ccm 0,1362 g Ba und 0,0570 g Sr enthielt, ließ sich in 4 Stunden mit 2,1 Volt das Ba vollständig herauselektrolysieren, ohne daß das Sr mitfiel. Die Probe auf Sr geschah spektralanalytisch. Die Trennung gelingt auch, wenn mehr Ba vorhanden ist, besonders wenn man von Zeit zu Zeit Amalgam herauspipettiert und durch reines Hg ersetzt. Ebenso ließ sich Sr von Ca trennen und natürlich auch Ba von Ca. *H. D.*

R. Amberg. Über Elektroanalyse unter Anwendung rotierender Elektroden [1]). — Vf. teilt mit, daß er bereits seit einem Jahre rotierende Kathoden für die Elektroanalyse des Pd benutzt habe. Er stellt sich statt des Fl.-Vol. ein scheinbares Vol. des Elektrolyten vor, welches der Rotationsgeschwindigkeit proportional ist, und glaubt, daß die „scheinbare Stromkonz.“, d. h. das Verhältnis von Stromstärke zu dem scheinbaren Vol. maßgebend ist, ob das Metall glatt oder schwammig ausfällt. Hier dürfte wohl die von der Bewegung unberührte Schicht an der Kathode und die Verarmung dieser Schicht an Metall, sowie die Diffusion in derselben von maßgebendem Einfluß sein. *H. D.*

R. Amberg. Über die elektrolytische Fällung des Palladiums [2]). — Nach einer Übersicht über die bisherige Literatur beschreibt Vf. seine Erfahrung, nach der in einer 0,1 n-$PdCl_2$-Lsg. bei 20° mit etwa 0,65 Volt das erste Pd kathodisch erscheint. Bald tritt aber an der Anode Superoxyd auf, wodurch die Spannung über 1,25 Volt steigt und das Metall schwammig wird. Rotieren der Anode, mit etwa 600 bis 650 Umdrehungen in der Minute, verhinderte die Superoxydbildung, und nun konnte Pd auch bei hoher Stromdichte (bis zu 0,3 Amp.) in glatter Form erhalten werden. Temperatur 60 bis 65°. Die Spannung 1,25 Volt scheint in bezug auf die schwammige Abscheidung kritisch zu sein. *H. D.*

R. Amberg. Zur Theorie der Metallabscheidung aus stark bewegten Elektrolyten [3]). — Vf. gibt eine theoretische Deutung für die bei Anwendung rotierender Elektroden in der Elektroanalyse stattfindenden Vorgänge, indem er die beschleunigte Metallfällung unter dem Einfluß bewegter Fll. auf die von Nernst gegebene Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen und die von Brunner dazu angestellten experimentellen Untersuchungen zurückführt. *Tr.*

Arthur Fischer und R. J. Boddaert. Die elektrolytische Fällung der Metalle unter lebhafter Bewegung des Elektrolyten mit Berücksichtigung der wichtigeren [4]). — Es handelt sich um elektrolytische Schnellbestimmungen von Metallen durch lebhafte Rotation des Elektrolyten, welche auch schon von R. Amberg [5]) und von Wimmemann [6]) ausgeführt worden sind. Um die Vorteile dieser Methode festzustellen,

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 385—386. — [2]) Daselbst, S. 386—387. — [3]) Daselbst, S. 853—855. — [4]) Daselbst, S. 945—953. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 553.

haben die Vff. Untersuchungen angestellt in bezug auf die Genauigkeit, die Dauer der Fällung, die Apparatur und die Anwendbarkeit zu Metalltrennungen. Dieselben ergaben für Ni, Zn, Cu, Pb und Hg gute Resultate bei erheblicher Zeitersparnis, so daß die Fällungen in 10 bis 40 Minuten beendet waren; für Cd und Ag weniger gute und für Bi, Sb und Sn unbrauchbare Resultate. Zugleich haben die Vff. ein für obige Zwecke besonders geeignetes Stativ konstruiert, welches in einer Figur erläutert wird. Über die Brauchbarkeit der Methode zu Metalltrennungen sind Versuche im Gange. *Tl.*

H. E. Medway. Material und Form der rotierenden Kathode [1]). — Im Anschluß an frühere Versuche, bei denen Vf. einen rotierenden Platintiegel als Kathode benutzte, hat Vf. neuerdings Versuche mit billigeren Metallen an Stelle von Pt ausgeführt. Ein sorgfältig gereinigter Silbertiegel eignete sich z. B. zur Fällung von Cu. Für genaue Bestimmungen sind Ni-Tiegel weniger geeignet. Rotierende Metallscheiben eignen sich deswegen nicht gut, weil die darauf niedergeschlagenen Niederschläge nicht fest genug haften. Verwendet man als Anode einen Pt-Streifen, der sich durch das Elektrolysiergefäß unter der rotierenden Scheibe parallel zu dieser erstreckt, so erhält man sehr gute Resultate. Al ist als Ersatz für Pt nicht geeignet zur Elektrode. *Tr.*

H. E. Medway. Weitere Untersuchung über die rotierende Kathode [2]). — Mit feststehender Anode und einem als Kathode dienenden rotierenden Platintiegel hat Vf. Cd, Sn, Zn und Au elektrolytisch niedergeschlagen. Das Cd wurde aus einer mit H_2SO_4 schwach angesäuerten $CdSO_4$-Lsg. mit 650 bis 700 Umdrehungen pro Minute abgeschieden und nach dem Niederschlagen des Metalls die lösende Wirkung der Säure beim Herausnehmen des Tiegels durch Zufügen von NH_3 aufgehoben. Sn wurde aus einer mit Ammoniumoxalat versetzten Stannoammoniumchloridlsg. gefällt. Zinksalz elektrolysiert man nach Zusatz von Kaliumoxalat. Bei der Ausfällung des Zn auf der rotierenden Kathode braucht man Pt nicht vorher mit Cu zu überziehen, da unter obiger Bedingung sich Zn ohne Auftreten von Platinschwarz entfernen läßt. Au wurde aus CNK-Lsg., die mit starkem NH_3 versetzt war, abgeschieden. *Tr.*

Donald S. Ashbrook. Elektrolytische Trennungen, die mit rotierender Elektrode möglich sind [3]). — Vf. hat mit der von Exner vorgeschlagenen rotierenden Anode folgende Trennungen versucht. Cu läßt sich von Al sowohl in schwefelsaurer als auch in salpetersaurer und phosphorsaurer Lsg. trennen. Bei 0,2696 g Cu und 0,2500 g Al in 125 ccm Fl., Zusatz von 0,1 ccm H_2SO_4 (1,83) und $ND._{100} = 4$ bis 5 Amp., sowie 1 bis 4,8 Volt ist die Cu-Abscheidung in 10 Minuten vollendet. In salpetersaurer Lsg. wurde auf 125 ccm Fl. 1 ccm HNO_3 (1,43) zugesetzt. Die Elektrolyse war mit 3 Amp. und 4 bis 5 Volt, sowie 300 bis 400 Umdrehungen der Anode pro Minute in 20 Minuten beendigt. In phosphorsaurer Lsg. wurden auf 125 ccm Fl. 10 ccm H_3PO_4 (1,085) zugesetzt. In weinsaurer Lsg. ließ sich Cu von Sb nicht unter An-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 110—113; Sill. Amer. J. [4] **18**, 180—182. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 114—117. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1283—1290.

wendung einer rotierenden Anode trennen. Von As läßt sich Cu sowohl in NH_3-Lsg. in Ggw. von NO_3NH_4 als auch in salpetersaurer Lsg. scheiden. In salpetersaurer Lsg. gelingt auch die Trennung des Cu von Cd. Von Cr, Fe und Mg läßt sich Cu in schwefelsaurer, salpetersaurer und phosphorsaurer Lsg. trennen. Die Trennung des Cu vom Co erreicht man in salpetersaurer Lsg. Pb kann man von Cu in salpetersaurer Lsg. nicht scheiden. Die Trennung des Cu von Ur und Mn gelingt sowohl in schwefelsaurer wie salpetersaurer Lsg. Ni ließ sich in befriedigender Weise nicht von Cu trennen. Die Trennung des Zn von Cu gelang in schwefelsaurer und phosphorsaurer Lsg. In schwefelsaurer und phosphorsaurer Lsg. ließ sich Cd von Al, Fe, Mg, Mn trennen. In schwefelsaurer Lsg. gelang die Trennung des Cd von Ni, in phosphorsaurer Lsg. diejenige des Cd von Cr. Von Co und Zn ließ sich Cd nicht quantitativ trennen. Dagegen läßt sich Ag in salpetersaurer Lsg. von Al, Cr, Cd, Co, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni und Zn trennen. *Tr.*

Edgar F. Smith. Die Anwendung der rotierenden Anode in der Elektroanalyse [1]). — Mit dem gleichen App., wie früher schon Exner [2]), Ingham und Ashbrook [3]), hat der Vf. die elektrolytische Bestimmung von Ni und Co mit Hilfe einer rotierenden Anode untersucht. Die Versuche über die Ni-Bestimmung wurden von George H. West ausgeführt, und es kamen bei denselben als Elektrolyte Ammoniumacetat, Natriumacetat, Ammoniak, Ammoniumsulfat, Natriumformiat und Ammoniumlactat in Anwendung. Die von Lily G. Kollock ausgeführten Co-Bestimmungen geschahen in Lsg. von Natriumformiat, Ammoniumformiat, Ammoniumacetat, Natriumlactat und Ammoniumsuccinat. Alle Bestimmungen ergaben befriedigende Resultate. Es gelang ferner, Co von Ba, Ca, Sr und Mg zu trennen, wenn diese Metalle sich als Formiate in Lsg. befanden. Es sind weitere Versuche im Gange, bei welchen gleichzeitig neben der rotierenden Anode eine Quecksilberkathode zur Anwendung kommt, wobei die Versuchsdauer erheblich verkürzt zu werden scheint. *Tl.*

F. W. Küster, M. Grüters und W. Geibel. Über die Festlegung des Neutralisationspunktes durch Leitfähigkeitsmessungen [4]). — Vff. zeigen zunächst an einigen typischen Fällen, wie sich die Leitfähigkeiten gelöster Säuren oder Basen bei fortschreitender Neutralisation ändern und beim Neutralisationspunkt das Minimum erreichen. Diese Versuche sind in einer Tabelle sowie graphisch zusammengestellt und erstrecken sich auf H_2SO_4, H_3PO_4, Mischungen von H_2SO_4 mit $K_2Cr_2O_7$ bzw. $KMnO_4$, Weinsäure und Weinessig. Diese Methode läßt sich praktisch auch da anwenden, wo Indikatoren versagen, z. B. bei einer durch $K_2Cr_2O_7$ stark gefärbten H_2SO_4. Daß bei Titrationen auftretende Niederschläge nicht bei einer solchen Bestimmung störend wirken, beweist eine Leitfähigkeitsbestimmung, bei der Citronensäure mit Barytwasser titriert war. Bei schwachen Säuren (Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure) gelingt die Methode nur dann, wenn man die NaOH in das Leitfähigkeitsgefäß gibt und die Säure aus der Bürette eintropfen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1595—1615. — [2]) JB. f. 1903, S. 269. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 225—234; vgl. JB. f. 1903, S. 270.

läßt. Auch zur Titration der Gesamtsäure im Rotwein eignet sich die Widerstandsmessung, sowie zur alkalimetrischen Bestimmung von Chinaalkaloiden. Die von den Vff. in wäss. Lsg. bestimmten Alkaloide lassen sich durch die Leitfähigkeitsmessung vollkommen scharf titrieren. Auch bei der Titration von $Mg(OH)_2$ zeigt sich die Überlegenheit der genannten Methode den übrigen Indikatoren gegenüber. *Tr.*

Maßanalyse. G. Lunge. Beiträge zur chemisch-technischen Analyse[1]). — Der erste Teil dieser Abhandlung betrifft die App. für Maßanalyse. Es wird darauf hingewiesen, daß, wenn man alkalisch reagierende Fll. bei maßanalytischen Bestimmungen zu kochen hat, man sich selbst des Jenaer Glases nicht bedienen darf, da auch dieses, wie Versuche des Vfs. zeigen, angegriffen wird. Man muß in solchem Falle in Berliner Porzellan, Silber oder Platin arbeiten. Bei Gebrauch von Jodlsgg. sind Quetschhahnbüretten entschieden zu verwerfen, da Kautschuk die genannte Lsg. in ihrem Wirkungswerte verändert. Vaseline, mit der man den Hahn der Glashahnbürette einfettet, ist hingegen auf den Gehalt der Jodlsg. so gut wie ohne Einfluß. Bei $^1/_{10}$ n-$KMnO_4$ ist der durch Vaseline oder Kautschuk bedingte Fehler zu gering, um Berücksichtigung zu finden. Ferner müsse man beim maßanalytischen Arbeiten die Anwendung des wahren Liters und seiner Unterabteilungen anstreben. Bei der Ablesung des Flüssigkeitsstandes in der Bürette hat sich die von Göckel modifizierte geschwärzte Bergmannsche Klammer bewährt. Von Indikatoren werden Phenolphtaleïn, Methylorange, Nitrophenol und Ferrisalicylat besprochen, und es werden die näheren Bedingungen erläutert, unter denen die genannten Indikatoren zweckmäßig zu gebrauchen sind. Als Ursubstanzen für Alkalimetrie und Acidimetrie hat Vf. Kaliumbijodat, Kaliumtetroxalat, Natriumoxalat und Soda geprüft. Eine im Sandbade bei 300° getrocknete Soda hält Vf. auf Grund zahlreicher Versuche für die sicherste und genaueste Ursubstanz, und bei Verwendung von Methylorange als Indikator ist die Methode zur Einstellung von Normalsäuren die einfachste und am schnellsten auszuführende. Mit Methylorange ist Kaliumbijodat nicht zu gebrauchen, mit Phenolphtaleïn kann man es unter gewissen Bedingungen als Ursubstanz verwerten, doch ist es zweckmäßiger durch die viel billigere und bei weitem zuverlässigere Soda zu ersetzen. Für nicht geeignet als Ursubstanz erklärt Vf. das Kaliumtetroxalat, das, sowohl nach der Vorschrift von Jul. Wagner als auch nach derjenigen von Kühling bereitet, mit oder ohne Kristallwasser infolge seiner schwankenden Zus. sich als unbrauchbar erwies. Eine Ursubstanz von zuverlässigem Werte ist hingegen das nach Sörensens Vorschrift von Kahlbaum hergestellte wasserfreie Natriumoxalat, doch empfiehlt es sich, das von Sörensen angewandte Phenolphtaleïn durch Methylorange zu ersetzen. Bei den jodometrischen Bestimmungen vergleicht Vf. die Thiosulfatlsg. und Arsenlsg. gegenüber Jodlsg. Die Koëffizienten waren bei beiden Versuchsreihen identisch, wenn man in die genannten Fll. die Jodlsg. einfließen läßt. Als Stärkelsg. empfiehlt sich die von K. Conrad angegebene wasserlösliche Ozonstärke, deren einige Zeit

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 195—203, 225—236, 265—270; Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 329—333.

aufgekochte Lsg. sich in einem lose bedeckten Gefäße einige Wochen halten läßt. Einstellen mit Kaliumbijodat bietet keine Vorteile, ebenso verhält es sich mit der Titerstellung der Jodlsg. durch Natriumsulfit, die man besser nur für schnelle Einstellungen oder für Kontrollbestimmungen in zweifelhaften Fällen benutzt. Als Ursubstanzen für die Titerstellung von $KMnO_4$-Lsg. berücksichtigt Vf. das metallische Fe, Oxalsäure bzw. Oxalate und H_2O_2. Auf die Einzelheiten, die bei der Verwendung von Blumendraht zu beachten sind, macht Vf. aufmerksam. Blumendraht ist, wenn man seinen Wirkungswert ermittelt hat, der bequemste Weg zur Titerstellung. Durch elektrolytisches Fe läßt sich eine unanfechtbare Titerstellung des $KMnO_4$ nicht erreichen, wohl aber, wenn man von Soda über HCl, NaOH und Oxalsäure geht. Gute Resultate erhält man auch mit dem reinen Natriumoxalat. Auch die H_2O_2-Methode, die mittels eines Gasvolumeters ausgeführt wird und bei der auch ein Überschuß von H_2O_2 ganz unschädlich ist, läßt sich zur Titerstellung von $KMnO_4$-Lsg. verwerten. *Tr.*

Hans Friedenthal. Die Bestimmung der Reaktion einer Flüssigkeit mit Hilfe von Indikatoren[1]). — Vf. bestimmt den $H^{\cdot}$-Ionengehalt von Lsgg. auf kolorimetrischem Wege, indem er die Farbentöne von 14 geeignet gewählten *Indikatoren* in Lsgg. von 2 n-H-Ionen (6,034 n-HCl) an bis $5 . 10^{-15}$ n-H-Ionen (3,8 n-KOH) beobachtet. Da die Indikatoren meistens saurer oder basischer Natur sind, so ist nach Ansicht des Vfs. ihre Farbe beim Neutralisationspunkt infolge des Massenwirkungsgesetzes auch von der Ggw. von schwachen Elektrolyten abhängig, und deshalb ist die Methode in diesem Bereich ohne vorherige Bestimmung der anwesenden Salze nicht anwendbar. Bei der Bestimmung des H-Ionengehaltes der zugrunde gelegten Standardlsgg. wurden im allgemeinen die aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Zahlen verwandt. Um Lsgg. mit genau definiertem H-Ionengehalt in der Nähe des Neutralpunktes zu erhalten, empfiehlt Vf. als beste Methode, $^1/_{10}$ n-NaH_2PO_4- und $^1/_{10}$ n-Na_2HPO_4-Lsgg. und Mischungen beider zu brauchen. *Fu.*

W. Salessky. Über Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. I[2]). — Mit Hilfe der Potentialdifferenz, die entsteht, wenn man 2 H-Elektroden in Lsgg. von verschiedenem $H^{\cdot}$-Gehalt taucht, wurde die $H^{\cdot}$-Konz. bestimmt, die die bekanntesten *Indikatoren* bei ihrem Farbenumschlag anzeigen. Die eine Elektrode war umspült von 1 n-HCl, die andere von der zu messenden Indikatorlsg. Die zwischen beiden Lsgg. entstehende Flüssigkeitskette wurde durch Zusatz von $NaNO_3$-Lsg. aufgehoben. Vf. kommt zu dem Schluß, daß die Genauigkeit der Indikatoren von ihrer Konz. unabhängig ist. Eine Ausnahme hiervon bilden nur Methylorange und Methylviolett. Die bei den wichtigsten Indikatoren gefundenen $H^{\cdot}$-Konzz. sind im folgenden Referat erwähnt. *Fu.*

Bruno Fels. Studien über die Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie. II[3]). — Diese Arbeit ist als Kontrolle zur Salesskyschen ausgeführt worden. Die $H^{\cdot}$-Ionenkonzz. der Ausgangslsgg. wurden hergestellt, indem Vf. einen sauer und einen alkalisch reagierenden Stoff,

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 113—119. — [2]) Daselbst, S. 204—208. — [3]) Daselbst, S. 208—214.

die beide ein gemeinsames Ion besitzen, in verschiedenen Verhältnissen miteinander mischte, z. B. Essigsäure mit Natriumacetat; NH_4Cl mit NH_4OH. Die wichtigsten Resultate dieser wie der Salesskyschen Arbeiten sind folgende:

Indikator	Farbe	[H˙] (Fels)	[H˙] (Salessky)
Phenolphtaleïn	rot	$10^{-7,76}$	$10^{-8,5}$
	farblos	$10^{-7,5}$	$10^{-7,87}$
Lackmus	blau ⇄ rot	$10^{-6,97}$	10^{-8}
			$10^{-7,2}$
p-Nitrophenol	gelb	$10^{-6,74}$	—
	farblos	$10^{-6,13}$	—
Methylorange	gelb	$10^{-5,23}$	$10^{-5,2}$
	rot	$10^{-3,3}$	$10^{-2,8}$
Methylviolett	violett	$10^{-2,38}$	—
	blau	$10^{-2,05}$	$10^{-2,7}$

Zum Schluß polemisiert Vf. gegen die Friedenthalsche [1]) Ansicht, daß die Anwesenheit von schwachen Elektrolyten die Farbentöne der Indikatoren beeinflussen kann. *Fu.*

Eduard Salm. Die Bestimmung des H˙-Gehaltes einer Lösung mit Hilfe von Indikatoren [2]). — Vf. untersucht neben einigen neuen *Indikatoren* die von Friedenthal [3]) aufgestellte Indikatorenreihe. Auch seine Ausgangslsgg. stellt er auf die gleiche Weise her wie dieser. Die H˙-Konzz. dieser Kontrollsgg. bestimmt er mit Hilfe der EMK zweier H-Elektroden. Es ist bemerkenswert, daß diese mit Gasketten gefundenen H˙-Konzz. mit den von Friedenthal aus Leitfähigkeitsmessungen berechneten Werten auch für konz. HCl- und KOH-Lsgg. miteinander im ganzen übereinstimmen. Dagegen differieren die Werte mit den im Nernstschen Laboratorium gemessenen Zahlen von Salessky [3]). Es scheint also, daß man sich wegen der Verschiedenheit der Indikatorpräparate Vergleichslsgg. herstellen muß, wenn man diese Methode der kolorimetrischen H˙-Bestimmung anwenden will. Vf. wendet sich gegen die Salesskysche Ansicht, daß die Genauigkeit der Indikatoren unabhängig von ihrer Konz. ist, und verteidigt gegen die Einwände von Fels [3]) die Friedenthalsche Auffassung von dem Einfluß schwacher Elektrolyte auf die Farbe der Indikatoren. *Fu.*

M. Scholtz. Über gemischte Indikatoren [4]). — Befinden sich mehrere Indikatoren nebeneinander in salzsaurer Lsg., so wird beim Neutralisieren mit KOH die stärkere Indikatorsäure zuerst Farbenumschlag zeigen, während die schwächere Indikatorsäure erst bei weiterem Zusatz von KOH ihre Farbe wechselt. Man kann daher, indem man die Aufeinanderfolge des Farbenumschlages beobachtet, feststellen, welcher von mehreren Indikatoren die stärkere Säure ist. In einer Tabelle hat Vf. mit einer Reihe saurer *Indikatoren* die Farbenumschläge zusammengestellt, die man bei gemischten Indikatoren beobachtet. Diese

[1]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 341—346. — [3]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 549—553.

Versuche zeigen, daß nach ihrer Stärke als Säuren die untersuchten Indikatoren sich in folgende Reihe ordnen lassen: Alizarinsulfosäure, Jodeosin, p-Nitrophenol, Luteol, Hämatoxylin, Rosolsäure, Lackmus, Curcuma, Phenolphtaleïn. Das Alizarin steht zwischen Nitrophenol und Lackmus, Fluoresceïn zwischen Jodeosin und Lackmus, Tropäolin 000 zwischen Luteol und Lackmus, Cochenille über Lackmus, Galleïn über Nitrophenol, Lackmoid über Curcuma, Phenacetolin über Lackmus, Brasilin unter Luteol, α-Naphtobenzeïn unter Lackmus. Eine zweite Tabelle enthält analoge Versuche mit basischen Indikatoren (Methylorange, Dimethylaminoazobenzol, Tropäolin 00 und Cyanin). Eine dritte Tabelle gibt die Versuchsresultate, die mit basischen neben sauren Indikatoren erhalten wurden. *Tr.*

M. Scholtz. Zur Einstellung der Normallösungen [1]). — Beim Titrieren von $^{1}/_{100}$ n-NaOH mit $^{1}/_{100}$ n-HCl stellte der Vf. fest, daß je nach der Wahl des Indikators (Phenolphtaleïn, Lackmus, Rosolsäure, p-Nitrophenol, Jodeosin, Methylorange) die Resultate mehr oder weniger zu niedrig ausfielen. Wieder andere Resultate erhält man, wenn umgekehrt die Säure mit der Base titriert wird. Der Vf. erklärt dies Verhalten unter Berücksichtigung der sauren Natur der Indikatoren mit Hilfe der Ostwaldschen Ionentheorie als Äußerungen ihrer elektrolytischen Dissoziation. Als Konsequenz ergibt sich, daß zur Erzielung vergleichbarer Werte die Einstellung der Lsgg. mit demselben Indikator und in derselben Richtung zu erfolgen habe, wie die praktische Ausführung der betreffenden titrimetrischen Bestimmungen. *Tl.*

L. Spiegel. Paranitrophenol als Indikator [2]). — Da Lunge hinsichtlich der Verwendung von p-Nitrophenol zu einem anderen Ergebnisse kommt als Vf., so macht letzterer darauf aufmerksam, daß die von Lunge verwendete Indikatorlsg. zu schwach gewesen ist. Vf. hatte früher eine 2 bis 5 %ige Lsg. von p-Nitrophenol vorgeschlagen, während Lunge nur eine solche von 0,2 Proz. bei seinen Versuchen benutzt hat. Vf. ist daher der Ansicht, daß man Indikatoren wenigstens annähernd in der Konz. verwenden soll, wie sie erprobt sind; dies werde man aus den Versuchen von Lunge sowie auch denjenigen von Goldberg und Naumann folgern können. Auch die letztgenannten Autoren hatten eine zu schwache Indikatorlsg. (0,1 Proz.) angewandt, erzielten aber doch damit richtige Resultate, als sie eine entsprechend große Menge der Lsg. benutzten. Auch dürfte sich die Ansicht Lunges, daß der Umschlag bei p-Nitrophenol nicht so scharf erkennbar sei wie bei Methylorange, ändern, wenn genannter Autor sich einer Indikatorlsg. von vorgeschriebener Konz. bedient. Vf. führt schließlich noch an, daß seine frühere Mitteilung, geschmolzener Borax verhalte sich bei der Titration sowohl mit Methylorange als auch mit p-Nitrophenol anders als kristallisierter Borax, auf einem Irrtum beruhe. *Tr.*

Lucien Robin. Ein neuer Indikator für die Alkalimetrie [3]). — Zur Bereitung des Indikators werden 10 g Mimosenblüten mit 200 ccm W. bis zum beginnenden Kochen erhitzt; nach dem Erkalten und Zufügen von 50 ccm A. (95 %ig) läßt man absitzen und filtriert in ein

[1]) Arch. Pharm. 242, 575—578. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 715—716. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 130; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1427.

braunes Gefäß. Durch Alkalien wird diese Fl. intensiv gelb, durch Säuren farblos. Der Indikator verhält sich ähnlich wie Phenolphtaleïn, ist aber auch bei NH_4-Salzen brauchbar. *Tr.*

Frank X. Moerk. Stärkelösung als Indikator[1]). — Der Vf. setzt der Stärkelsg. 2 g Cassiaöl zu und macht dieselbe dadurch ausgezeichnet haltbar, ohne daß die Analyse störend beeinflußt wird. *Tl.*

J. Wagner. Einheitliche Titersubstanzen[2]). — Vf. beantragt, der Kongreß möge folgenden Leitsätzen zustimmen und die Beschlüsse der Internationalen Analysenkommission als Material überweisen. 1. Die Titerstellungen maßanalytischer Lsgg. sollen nur maßanalytisch mit Hilfe fester Titerstoffe erfolgen, und zwar entweder durch maßanalytische Rk. mit solchen, oder durch maßanalytisch bewirkten Vergleich mit Hilfe einer Vergleichslsg. Also z. B. durch unmittelbaren Vergleich Ätzlauge mit Säuren, dagegen mittelbar verschiedene Säuren durch Baryt; Permanganat direkt durch Fe oder Tetraoxalat, mittelbar gegen Kaliumchromat mittels Thiosulfat. 2. Die Reinheit oder der Wirkungswert eines zur Titerstellung benutzten Stoffes muß durch Vergleich mit zwei anderen derartigen Stoffen festgestellt werden. Es ist nicht nötig, daß dies in derselben Rk. geschieht. So könnte KHJ_2O_6 alkalimetrisch mit Tetraoxalat, jodometrisch mit Kaliumbromat verglichen werden. Statt jeweilig abgewogener Mengen fester Stoffe können auch unter Berücksichtigung der Temperatur dargestellte Lsgg. verwendet werden, vorausgesetzt, daß diese einer Veränderung außer durch Verdunsten nicht unterworfen sind. Als in diesem Sinne konstante Lsgg. können angesehen werden solche von Salzsäure, Natriumcarbonat, Kaliumbijodat, Kaliumbichromat, Chlornatrium, Chlorkalium und arseniger Säure. 3. Als Titerstoffe, die zur Einstellung der Lsg. oder zur Prüfung anderer Titerstoffe anwendbar erscheinen, und für die eine anerkannte Vorschrift zur Reindarst. wünschenswert erscheint, sind zunächst zu bezeichnen: Kaliumbijodat, Kaliumbitartrat, Kaliumtetraoxalat, Bernsteinsäure, Zimtsäure, Salicylsäure, Benzoësäure, Natriumcarbonat, eventuell Borax, Kaliumdichromat, Kaliumbromat, Kaliumbijodat, Natriumbromat, Natriumchlorid und Kaliumchlorid. — O. Kühling als Korreferent schließt sich den Ausführungen des Vfs. betr. These 1 an, beantragt aber für These 2 und 3 folgende Fassung: 2. Die zur Titerstellung zu verwendenden Substanzen sind so weit zu reinigen, daß Verunreinigungen durch die üblichen, qualitativen Methoden nicht mehr nachweisbar sind. Bei der Einstellung der Maßflüssigkeiten wähle man die anzuwendenden Mengen Titersubstanz so, daß zu ihrer Titrierung 30 bis 50 ccm der Maßfl. verbraucht werden. 3. Als „offizielle" Titersubstanzen, für welche genaue Vorschriften zur Reindarst. und zur Erzielung der Gewichtskonstanz noch aufzustellen sind, werden bezeichnet: a) Kaliumtetraoxalat, b) Natriumcarbonat, c) Borax, d) Kaliumdichromat, e) arsenige Säure, f) Chlornatrium. *Bsch.*

M. Lefeldt. Erfahrungen über Urtitersubstanzen und Normalflüssigkeiten[3]). — Vf. bespricht die allgemein bekannten Titersubstanzen

---

[1]) Amer. J. Pharm. **76**, 476—477; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1756. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 314—333. — [3]) Pharm. Zeitg. **49**, 146—147.

zur Einstellung für Normallsgg. in der Acidimetrie und Jodometrie. Für acidimetrische Bestimmungen hält Vf. sublimierte Oxalsäure als beste Titersubstanz, für jodometrische Lsgg. das $KH(JO_3)_2$. Letzteres macht aus KJ in Ggw. von H_2SO_4 Jod frei gemäß der Gleichung: $KH(JO_3)_2 + 10 KJ + 6 H_2SO_4 = KHSO_4 + 5 K_2SO_4 + 6 H_2O + 12 J$. $^1/_{100}$ n-Oxalsäurelsgg. soll man jedesmal, von sublimierter Oxalsäure ausgehend, frisch bereiten, nicht dieselben durch Verdünnen herstellen. Als Indikator verwende man Jodeosin. *Tr.*

F. Raschig. Neue Normalsubstanzen zur Titerstellung und über Jodometrie[1]). — Infolge der Schwierigkeit, Oxalsäure leicht aschenfrei zu erhalten, ist man von einer Verwendung derselben als Ursubstanz ziemlich allgemein abgekommen. Vf. schlägt nun als Urmaß Chlorwasserstoff vor. Zur Herstellung einer solchen Lsg. bringt er auf eine gute Tarierwage, die Centigramme anzeigt, einen mit 90 ccm W. gefüllten und mit einem kapillaren Einleitungsrohr versehenen Maßkolben (100 ccm) und leitet bei frei hängendem Einleitungsschlauch 3,65 g HCl-Gas, das man im Kippschen App. aus NH_4Cl-Stücken und konz. H_2SO_4 entwickelt, ein, bis die Wage wieder ausschlägt. Danach läßt man erkalten, wägt auf einer analytischen Wage Kolben mit Fl. samt kapillarem Rohr und berechnet aus der Menge des aufgenommenen HCl das Vol., auf das man verdünnen muß, um eine Normalsalzsäure zu erhalten. Sind z. B. 3,727 g HCl aufgenommen, so hat man 3727 : 36,5, d. h. auf 102,1 ccm zu verdünnen, was, wenn der Kolben eine 100 ccm-Marke zeigt, leicht mittels einer kleinen Meßpipette zu erreichen ist. Analog der als Urmaß für Alkalimetrie dienenden HCl kann man sich für jodometrische Bestimmungen $^1/_{10}$ n-Lsg. von SO_2 bereiten. Mit einer solchen Lsg. kann man aber nur dann zuverlässig titrieren, wenn man sie in die Jodlsg. einfließen läßt und nicht umgekehrt verfährt. $SO_2 + 2 J + 2 H_2O = H_2SO_4 + 2 HJ$. Nach Zusatz von Methylorange kann man nunmehr mit $^1/_{10}$ n-NaOH die $(H_2SO_4 + 2 HJ)$ titrieren; direkt kann man hingegen die SO_2 mit NaOH nicht titrieren, da in diesem Falle 1 Tl. des entstehenden Bisulfits in Bisulfat durch Oxydation übergeht und Methylorange rot färbt. Nach Vf. ist SO_2 gegen O sehr wenig empfindlich, wird es aber, wenn sie in ein Salz übergeht oder aus einem solchen frei gemacht wird. Vf. führt die Erklärungen von Bunsen und auch von Volhard für die bekannte Tatsache an, daß die Titration von SO_2 und Sulfiten durch Zufügen von Jodlsg. stets zu kleine Zahlen gibt, und zeigt auf experimentellem Wege, daß die von genannten Forschern gegebenen Erklärungen nicht zutreffend sein können. Auch die Bildung von Dithionsäure kann den Fehler nicht bedingen, doch scheint derselbe auf teilweise Verdunstung sowie teilweise Oxydation der SO_2 zurückzuführen zu sein. Direkt konnte SO_2-Lsg. nicht zur Einstellung einer $KMnO_4$-Lsg. dienen. Man erreicht eine solche Einstellung aber auf Umwegen, wenn man aus einer angesäuerten JK-Lsg. durch $KMnO_4$ Jod frei macht und letzteres mit SO_2 titriert. Wenn die Methode zur Einstellung der Jodlsg. durch SO_2 in der obigen Weise für den allgemeinen Gebrauch nicht ganz geeignet sein dürfte, so kann man doch ungewogene Mengen SO_2 un-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 577—585.

bekannter Konz. mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg. titrieren und dann mit $^1/_{10}$ n-NaOH vergleichen. *Tr.*

W. A. Roth. Salzsäurelösung als Urmaß für die Titrimetrie [1]). — Veranlaßt durch eine Mitteilung von Raschig [2]) teilt Vf. mit, daß auch er schon HCl-Lsg. als Urmaß für titrimetrische Methoden zugrunde gelegt habe. Er habe dieselbe als $^1/_{10}$- bis $^1/_{20}$ n-Lsg. verwendet und bisher als zuverlässig erkannt. Man kann sie als Urmaß für acidi- und alkalimetrische Bestimmungen, für Herstellung von Ag-Lsgg., für Jodlsgg. und Thiosulfatlsgg. mittels der Jodid-Jodatmethode verwerten und sie auch zur Einstellung der $KMnO_4$-Lsg. zugrunde legen. Vf. stellt die HCl auch durch Einleiten von HCl in W. her, bestimmt aber ihren Gehalt gewichtsanalytisch. Das AgCl wird nach dem Klären eiskalt abfiltriert (AgCl ist merklich im heißen W. löslich), auf dem Gooch-Tiegel gesammelt und mit gut gekühltem W. ausgewaschen. *Tr.*

G. Lunge. Zur Anwendung von Chlorwasserstoff als Urmaß für Titrimetrie [3]). — Veranlaßt durch die Mitteilungen von Raschig einerseits und A. Roth andererseits, weist Vf. darauf hin, daß schon Moody [4]) ganz denselben Weg, den die vorgenannten Autoren angeben, vorgeschlagen hat. *Tr.*

O. Kühling. Das Kaliumtetroxalat als Titersubstanz [5]). — Vf. hat in einer früheren Mitteilung [6]) eine Vorschrift zur Herstellung von konstant zusammengesetztem *Kaliumtetroxalat*, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ gegeben. Um die gleichmäßige Zus. solcher Präparate zu erproben, hatte Vf. eine Anzahl solcher Oxalate verschiedener Darst. mit einer $KMnO_4$-Lsg. titriert, die durch Vermittelung von $Na_2S_2O_3$ gegen Jod eingestellt war, das nach der Vorschrift von Cl. Winkler durch Sublimation über Jodkalium und CaO gereinigt worden war. Da nun in einer Abhandlung von Lunge [7]), in welcher die üblichen Titersubstanzen einer Kritik unterzogen werden, von genanntem Forscher die Brauchbarkeit des Kaliumtetroxalats bestritten worden ist, besonders weil das nach Vfs. Vorschrift bereitete Salz mehr W. enthalten soll als die Formel angibt, so hat Vf. seine früheren Resultate einer erneuten Prüfung unterworfen. Er hat an frisch umkristallisiertem, sowie 6 Monate altem Salze Calcium- und Kaliumbestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt und bringt hierdurch den Beleg, daß ein nach seiner Vorschrift bereitetes Salz konstante Zus. zeigt. Außer diesen Kontrollbestimmungen enthält die Arbeit eine Kritik des von Lunge angewandten Prüfungsverfahrens für Kaliumtetroxalat. In einer zweiten Mitteilung [8]) antwortet Vf. nochmals auf eine Entgegnung Lunges. *Tr.*

G. Lunge. Zur Anwendung von Kaliumtetroxalat als Titersubstanz [9]). — Vf. erwidert auf die Mitteilung von O. Kühling [10]) und betont, daß die von ihm seinerzeit gemachten Angaben auf eigene Erfahrung begründet sind und daß es ihm, sowie seinen Mitarbeitern unter

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 716—717. — [2]) Daselbst, S. 577; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 886. — [4]) Chem. Soc. J. **73**, 658; vgl. JB. f. 1898, S. 277. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 596, 612. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. **16**, 1030; JB. f. 1903, S. 275. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 195, 225, 265; vgl. diesen JB., S. 368. — [8]) Chemikerzeit. **28**, 752. — [9]) Daselbst, S. 701—702. — [10]) Daselbst, S. 596, 612; vgl. vorstehendes Referat.

keinen Umständen und durch keine Mühe gelungen ist, ein *Kaliumtetroxalat* mit einem der Formel $C_2O_4HK, C_2O_4H_2 . 2H_2O$ entsprechenden H_2O-Gehalt zu gewinnen. Der Wassergehalt wurde stets erheblich höher gefunden. Daß die von Kühling auf gewichtsanalytischem Wege ermittelten Belege der Formel entsprechen, beweise nach Vf. nur, daß die Maßanalyse genauer sei als die Gewichtsanalyse. Während mit bei 300° getrockneter Soda und mit Sörensens Natriumoxalat [1]) immer gute Resultate von einer größeren Zahl geschulter Beobachter erzielt wurden, war ein Gleiches bei dem Tetroxalat nicht möglich. *Tr.*

Charles E. Caspari. Die Verwendung von Kaliumdijodat zum Einstellen volumetrischer Lösungen [2]). — Vf. empfiehlt das von Ibau und Meinecke [3]) vorgeschlagene *Kaliumdijodat*, $KH(JO_3)_2$, im Hinblick auf die Genauigkeit der damit erzielten Resultate, die Leichtigkeit seiner Reindarst. und die Haltbarkeit seiner Lsgg. für die Bereitung von Normallsgg. zur Einstellung von Natriumthiosulfat-, Silbernitrat- und Alkalilsgg. *Tl.*

S. W. Young. Notiz über das Einstellen von Jodlösungen [4]). — Vf. hat gefunden, daß man wasserfreies $Na_2S_2O_3$ leicht genügend rein für eine Einstellung von Jodlsgg., und zwar in wasserfreiem Zustande erhält, wenn man das chemisch reine Salz des Handels aus warmen Lsgg. (gesättigt bei 30 bis 35°) umkristallisiert, indem man abkühlt und rührt. Das körnig ausgeschiedene Salz wird hierauf bei Zimmertemperatur getrocknet. Man läßt dann so lange über H_2SO_4 das Salz liegen, bis es beim Erhitzen auf 50° keinerlei Zeichen von Schmelzen mehr zeigt. Eine schließliche Entwässerung führt man im Luftbade bei 80° aus, indem man das Pulver wiederholt umrührt. Das in einem gut schließenden Wägeglas aufbewahrte Salz kann direkt nach dem Abwägen zur Jodlsg.-Einstellung dienen. *Tr.*

F. Dupré. Zur Titerbestimmung von Chamäleonlösungen durch Elektrolyse nach Treadwell und Jodometrie nach Volhard [5]). — Nach Vf. ist die von Treadwell angegebene Methode zwar sehr exakt, aber etwas zeitraubend. Schnell und sicher läßt sich aber auch eine $KMnO_4$-Lsg. nach Volhard einstellen, wenn man von einem chlorfreien $KMnO_4$ ausgegangen ist. Die bekannte Methode beruht darauf, daß 1 Mol $KMnO_4$ aus einer mit chlorfreier HCl versetzten JK-Lsg. die 5 At. entsprechende Menge Jod frei macht, dessen Menge man mit $Na_2S_2O_3$ ermittelt. Bei Herstellung der Thiosulfatlsg. ist zu berücksichtigen, daß, nachdem eine solche 8 Tage gestanden und der CO_2-Gehalt des W. eine entsprechende S-Menge ausgeschieden hat, sie nach dieser Zeit keine Veränderung mehr erfährt. Vf. hat nun sowohl nach der Methode von Treadwell als auch nach der Volhardschen Methode den Gehalt einer $KMnO_4$-Lsg. ermitteln lassen, und diese Resultate sind hierbei so gut ausgefallen, daß Vf. sie hiernach für die schnellste und sicherste Methode hält. Die Titerstellung der $Na_2S_2O_3$-Lsg. kann man entweder mit einer richtigen Jodlsg. oder nach Volhard mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg. ausführen. *Tr.*

---

[1]) Vgl. JB. f. 1893, S. 274 f. — [2]) Pharm. Rev. 22, 371—376; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1480. — [3]) Chemikerzeit. 19, 2. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1028—1029. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 815—817.

A. Skrabal. Zur Reindarstellung des Eisens als Titersubstanz für maßanalytische Zwecke[1]). — Zur Darst. des vom Vf. früher beschriebenen, elektrolytisch erzeugten Fe als Urmaß für $KMnO_4$-Lsg. ist ein brauchbares Ferroammoniumsulfat nötig, das von den mit Fe elektrolytisch fällbaren Schwermetallen frei ist. So fand Vf. z. B. in einer Anzahl Handelsproben Zn. Um nun den Eisenammoniumalaun von fremden Beimengungen zu befreien, kristallisiert ihn Vf. aus einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. in wenig W. um, befreit die Kristalle von der Mutterlauge, wäscht mit verd. H_2SO_4 nach und wägt die Menge derselben. Nach dem Lösen in W. gibt man jetzt die berechnete Menge Ammoniumsulfat zu, das vorher auf seine Reinheit geprüft war, säuert reichlich mit reiner H_2SO_4 an und red. elektrolytisch, indem man als Kathoden zwei große Pt-Bleche und als Anode einen Pt-Draht benutzt. Aus der red. Lsg. läßt man dann das Mohrsche Salz auskristallisieren oder fällt es mit A. Rascher und sicherer gelingt die Reinigung, wenn man Fe als basisches Ferrisulfat fällt, indem man die Lsg. von Eisenammoniumalaun mit reinem kohlensauren NH_4 nahezu neutralisiert und nach dem Verdünnen mit W. aufkocht. Der Niederschlag wird mit heißem W. dekantiert, in verd. H_2SO_4 gelöst, die Fällung zweimal wiederholt und schließlich in obiger Weise red. Nach Classen schlägt man aus der mit dem gereinigten Salze hergestellten Lsg. von Ammoniumferrooxalat das Fe nieder und überträgt letzteres durch schwache elektrische Ströme. *Tr.*

H. Cantoni und N. Basadonna. Die verschiedenen Methoden der Titerstellung von Kaliumpermanganat[2]). — Die Titerstellung mit Eisendraht empfiehlt sich nicht wegen der Schwierigkeit, einen reinen Draht zu erhalten, hingegen kann zweckmäßig elektrolytisch, nach Classen, dargestelltes Fe benutzt werden. Wegen der schwierigen Reindarst. von Mohrschem Salz, welches meist durch Sulfate von K, Mg, Zn, NH_4 verunreinigt ist und auch leicht W. einschießt, sich ferner bei langem Aufbewahren oxydieren kann, ist die Verwendung desselben unsicher. Oxalsäure gibt meist etwas zu hohe Werte, was anscheinend auf einem Gehalt an Feuchtigkeit in den Kristallen beruht. Empfehlenswert ist die jodometrische Einstellung nach Volhard. *Tl.*

Walter M. Gardner und B. North. Die Beständigkeit eingestellter Lösungen von Kaliumpermanganat und Ammoniumoxalat[3]). — Die Vff. haben im Anschluß an frühere Untersuchungen[4]) festgestellt, daß Lsgg. von *Kaliumpermanganat* in gut verschlossenen Flaschen 12 Monate lang und länger entgegen den Angaben analytischer Lehrbücher ihre Konz. bewahren, ohne ihren Titer zu ändern; Vorbedingungen sind nur reinstes W. und reinstes Salz zur Darst., und es ist nicht notwendig, die Lsgg. im Dunkeln aufzubewahren. Gleiche Versuche mit Lsgg. von Ammoniumoxalat ergaben, daß diese ihre Stärke in 7 Monaten von 100 auf 86,28 änderten, d. h. für praktische Zwecke etwa eine Woche lang brauchbar sind. In festem Zustande sind sowohl Ammoniumoxalat als Ferroammoniumsulfat über 12 Monate unverändert haltbar. *Tl.*

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 97—98. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 365—371; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1554. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 599. — [4]) Daselbst **22**, 731; JB. f. 1903, S. 578.

W. Schloesser. Über maßanalytische Meßgeräte [1]). — Da man zum Ausmessen von Meßgefäßen sich der Maßeinheit (1 l) bedient, diese Gewichtsmenge aber von der jeweiligen Dichte der Luft, der Temperatur des bei der Prüfung benutzten W. und der Normaltemperatur abhängig ist, so hat Vf. in einer Tabelle die Zulage in mg für 1000 ccm unter Annahme eines cubischen Ausdehnungskoëffizienten des Glases von 0,000027 für 1° C, einer Normaltemperatur von 15°, bei Temperaturen des W. von 5 bis 30,9°, einem Barometerstande von 760 mm, einer Lufttemperatur von 15° und einem normalen mittleren Dunstdrucke zusammengestellt. Weiterhin macht Vf. Angaben, wie die in der Tabelle angegebenen Größen abzuändern sind, wenn man z. B. eine andere Normaltemperatur als 15° zugrunde legen will, oder wenn man die Abweichungen des Druckes und der Temperatur der Luft von den der Tabelle zugrunde gelegten Zahlen berücksichtigen will. Eine zweite Tabelle enthält von 15 bis 30° die Anzahl ccm angegeben, welche eine Lsg. (W.), die bei t^0 ein auf 15° justiertes Litermaß bis zur Marke füllt, weniger einnimmt als ein Raum von 1000 ccm bei 15°. Unter Benutzung dieser beiden Tabellen soll die Herstellung und Prüfung, sowie auch der Gebrauch metrischer Maße mit keinen größeren Schwierigkeiten verbunden sein als diejenigen der Mohrschen. Vf. bespricht dann sehr ausführlich die Prüfung maßanalytischer Gefäße und zeigt, daß bei solchen Geräten wie Büretten und Pipetten die Menge der austretenden Fl. oder die Größe des Meßraumes bedingt wird: 1. durch die Art des Ablaufens, 2. die Geschwindigkeit des Ablaufens und 3. die Wartezeit. *Tr.*

Julius Wagner. Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse [2]). — Vf. verwahrt sich zunächst gegen einige Vorwürfe, die gegen ihn von seiten Schloessers gemacht sind, und bespricht dann die hauptsächlichsten Punkte, die bei der Aichung in Betracht kommen. Bezüglich der Maßeinheit glaubt Vf. vom Standpunkte des Chemikers nichts gegen das Festhalten am wahren Liter einwenden zu können und billigt, daß Gefäße nach Mohrschem Liter nicht geaicht werden. Ferner erörtert Vf., dem es in seiner Mitteilung hauptsächlich darum zu tun ist, die Rechte des Chemikers gegenüber den Ansprüchen des Aichungstechnikers zu wahren, die Frage nach der Normaltemperatur, und betont, daß, soweit es die aichungstechnischen Interessen erlauben, die Bedürfnisse hinsichtlich der Gebrauchsweise der Meßgefäße volle Berücksichtigung finden müssen. Auch bezüglich etwaiger Fehlergrenzen habe der Chemiker zu entscheiden. Zum Schlusse werden noch aichungstechnische Einzelheiten, wie die Ostwaldsche Kalibrierpipette, sowie die Frage über Benetzung und Nachlauf besprochen. *Tr.*

W. Schloesser. Bemerkungen über die Einrichtung und Prüfung maßanalytischer Meßgeräte [3]). — Vf. antwortet auf die Bemerkungen, die Julius Wagner an eine Arbeit des Vfs. „Über die Einrichtung und Prüfung der Meßgeräte für Maßanalyse“ [4]) geknüpft hat. *Tr.*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 4—7; vgl. JB. f. 1903, S. 278. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 33—40. — [3]) Daselbst, S. 1608—1610. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 278.

Julius Wagner. Bemerkungen zu vorstehendem Aufsatze[1]). — Diese Bemerkungen betreffen das „wahre Liter", die Normaltemperatur, das Ausblasen der Pipetten usw. *Tr.*

Weinstein. Neue amtliche Vorschriften über die Aichung von Aräometern und von Meßgeräten zur chemischen Maßanalyse[2]). — Vf. teilt die Aichvorschriften mit, nach denen bei der amtlichen Aichung verfahren werden soll. Angesichts der vielen Neuerungen, die sie gegen die bisherigen Vorschriften enthalten, sollen sie erst einer Erprobung im praktischen Dienste unterzogen werden, um etwaige Wünsche zur Änderung und Ergänzung eventuell noch berücksichtigen zu können. *Tr.*

H. Göckel. Über Justierung, Definition und Prüfung chemischer Meßgeräte mit besonderer Berücksichtigung der Gasanalyse und Gasvolumetrie[3]). — Die Arbeiten bezwecken, international gültige Untersuchungsmethoden auf einheitlicher Basis in bezug auf Maß und Gewicht zu erzielen, und Vf. schlägt der Internationalen Analysenkommission bezüglich der zu kontrollierenden Instrumente folgende Thesen vor: 1. Die Einführung einer präzisen, kurz gefaßten, international verständlichen Nomenklatur oder Notation für Meßgefäße, um Verwechslungen zwischen dem Mohrschen und dem wahren Liter, namentlich bei nicht geaichten und nicht geprüften Instrumenten, zu verhüten. 2. Die Verringerung der Fehlergrenze bei geaichten Meßinstrumenten oder die Einführung zweier Fehlergrenzen für gewöhnliche und genaueste Aichung. 3. Der Aichung ist die Prüfung vorzuziehen. 4. Über den Begriff des wahren Liters muß in der Literatur und beim Unterricht mehr Aufklärung geschaffen werden. 5. Dem richtigen Gebrauch von Meßinstrumenten ist größere Aufmerksamkeit als bisher zu schenken. *Bsch.*

Guillaume. Über die Beziehung zwischen dem Liter und dem Cubikdecimeter[4]). — Der Unterschschied zwischen dem Liter (Vol. von 1 kg H_2O) und dem Cubikdecimeter kann meist vernächlässigt werden, da jetzt mit Sicherheit festgestellt ist, daß die eventuell vorzunehmende Korrektion nur Hunderttausendstel beträgt, also die Abweichung sehr gering ist. *Bsch.*

A. Goske. Ein neuer Literkolben[5]). — Um beim Einstellen von Lsgg. den Maßcylinder entbehren zu können, ist der Hals des Kolbens mit einer ccm-Teilung versehen. Der Kolben wird von der Firma Dr. Heinrich Göckel, Berlin W., hergestellt. *B.*

A. Hesse. Eine neue Bürette zum genauen Einstellen von Normallösungen[6]). — Der Vf. hat bei der Firma Dr. Heinrich Göckel, Berlin, eine Bürette anfertigen lassen, die mit 51 ccm Inhalt dadurch eine genauere Einstellung und Ablesung ermöglicht, daß das Glasrohr vom 0. bis 0,5. und vom 49. bis 51. ccm enger gehalten und bis auf 0,01 ccm eingeteilt ist, während der Teil vom 0,5. bis 49. ccm von gewöhnlicher Weite ist und eine Einteilung von 0,1 ccm besitzt. *Tl.*

Alvergniat Chabaud. Bürette zum automatischen Füllen und Ablaufen bis zum Nullpunkt; ein Modell, welches gestattet, die nicht

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1610—1611. — [2]) Daselbst, S. 1745—1754; Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 344—347. — [3]) Daselbst, S. 333—344. — [4]) Daselbst, S. 368—374. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 795. — [6]) Daselbst, S. 1172.

verbrauchte Flüssigkeit in die Flasche zurückfließen zu lassen [1]). — Auf eine Standflasche ist eine Druckbirne und ein Rohr aufgesetzt, welches mit dem oberen und unteren Ende der Bürette in Verb. steht. Die Bürette wird durch die obere Verb. gefüllt; daselbst befindet sich auch das Saugröhrchen für die Nulleinstellung. Das untere Ende der Bürette kann durch einen Zweiweghahn mit dem Ausfluß oder mit dem Rückfluß zur Standflasche in Verb. gebracht werden. *B.*

J. Katz. Büretten mit angeschmolzenem Trichter [2]). — Vf. beschreibt, wie er seine Büretten am oberen Ende erweitert, um so einen trichterförmigen Ansatz zum besseren Einfüllen zu haben. *Tr.*

W. Flemming. Zweiweghahn-Bürette [3]). — Die Bürette ist auf ein starkes Füllrohr aufgeschmolzen und von diesem durch einen Boden getrennt. Sowohl Füllrohr als Bürette sind durch Röhren mit einem Zweiweghahn verbunden, welcher durch geeignete Stellung Füllung, Titration und Entleerung der Bürette vermittelt. Dieselbe ist von Max Kaehler und Martini, Berlin W., zu beziehen. *B.*

C. Kippenberger. Neue Apparate zur Maßanalyse. Bürettenverschluß als Ersatz des Quetschhahnes [4]). — Hierüber ist bereits berichtet [5]). *B.*

Ferd. Pilz. Ein neuer Bürettenverschluß [6]). — Vf. beschreibt eine Abänderung des Mohrschen Bürettenverschlusses. Im Schlauch sitzt ein kurzer Glasstab, welcher das Lumen des Schlauches genau ausfüllt. Durch einen Druck auf einen besonders konstruierten Quetschhahn erfolgt ein Öffnen des Verschlusses. *Dz.*

Eduard Kob. Verbindungs- und Bürettenhahn [7]). — Der beschriebene Glashahn hat einen gabelförmigen Ansatz, der durch eine Scheidewand in 2 Tle. geteilt wird. Die Hahndurchbohrung ist schräg gerichtet, so daß man durch Drehung des Hahnes die obere oder untere Hälfte des Verbindungsrohres öffnen kann. Eine ähnliche Vorrichtung wird auch für Ab- und Zulauf des Bürettenhahnes beschrieben. *Tr.*

C. Kippenberger. Neue Apparate zur Maßanalyse [8]). — Bürettengestell. Dasselbe läßt sich aus einzelnen Haltern und Stützplatten in beliebiger Anzahl leicht zusammenschrauben. Das Ganze wird von 2 Bunsenstativen getragen. Die einzelnen Träger lassen sich sternförmig um ein Mittelstativ anordnen, an welchem so bis 9 Büretten untergebracht werden können. Bezüglich der Figuren siehe das Original. Die App. werden von der Firma Max Kaehler und Martini, Berlin W., in den Handel gebracht. *B.*

Bürettengestelle nach Vosatka [9]). — Dieselben bestehen aus einer Führungsstange, auf welcher der Bürettenhalter auf und ab gleitet. Letzterer hat auf jeder Seite eine Metallhülse, die durch Schrauben zusammengezogen wird. In die Metallhülsen werden die Büretten eingesteckt. Dieselben können beliebig hoch und niedrig gestellt werden, stehen vollständig fest und vertikal, die Skala ist in ihrer ganzen Länge

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 349—350. — [2]) Pharm. Zeitg. 49, 27. — [3]) Chemikerzeit. 28, 818. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 232. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 279. — [6]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. 7, 441—442. — [7]) Chemikerzeit. 28, 729. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 233—236. — [9]) Chemikerzeit. 28, 795.

sichtbar, und das Gestell nimmt bei kleinem Gewicht wenig Raum ein. Die Gestelle werden von der Firma Alois Kreidl in Prag angefertigt. *B.*

Heinr. Frings jun. Titrierapparat für Massentitration [1]). — Um eine größere Anzahl von Titrationen ein und derselben Art hintereinander ausführen zu können, ist vom Vf. in Gemeinschaft mit der Thür. Glasinstrumentenfabrik W. Schmidt und Co., Luisenthal, ein App. konstruiert worden, bei welchem das Füllen der Bürette bis zum Nullpunkt, das Abmessen der zu titrierenden Fl., deren Überführung in das Titriergefäß und das Zusetzen des Indikators von einem Punkte aus mit drei einfachen Handgriffen erfolgt. Bezüglich der Einzelheiten des komplizierten App. muß auf das Original verwiesen werden. Wo ein automatisches Abmessen der zu untersuchenden Fl. nicht erforderlich ist und beim Gebrauch verschiedener Indikatoren wird der App. in einfacherer Form empfohlen. *B.*

Carl Meyer. Eine neue Voll- und Meßpipette [2]). — Diese von Kirchner und Co., Ilmenau, angefertigte Pipette ist am oberen Teile kugelförmig erweitert, mit seitlichem Sauganeatz versehen und ermöglicht infolge eines in die Pipette eingepaßten Hohlstabes eine automatische Einstellung auf den Nullpunkt. Hat man die Fl. bis zur Kugel aufgesaugt, so fließt bei heruntergeschobenem Hohlstab der Überschuß der Fl. durch eine Öffnung des Hohlstabes bis zur Nullmarke ab. Durch Hochschieben dieses im unteren Teile der Bürette eingepaßten Stabes kann man die Fl. aus der Bürette beliebig ausfließen lassen. Der Fingerverschluß fällt bei dieser Pipette ganz weg. *Tr.*

B. M. Mukerjée. Neue Formen von Pipetten [3]). — Um beim Ansaugen von Pipetten zu vermeiden, daß Dämpfe in den Mund gelangen, hat Vf. das obere Ende der Pipette umgebogen und an dasselbe ein kleines Reservoir angeschmolzen, das mit Wasser gefüllt ist. Auf demselben ist eine Kugel angebracht von dem Inhalt der Pipette, welche mit dem Reservoir durch eine bis auf den Boden der letzteren reichende Glasröhre verbunden ist. In dem oberen Ende des Pipettenrohres befindet sich noch ein Ventil. *B.*

Wilhelm Hirschel. Sicherheitspipette zum Gebrauch bei Massenanalysen [4]). — Das obere Ende der Pipette ist durch einen Hahn mit mehreren Bohrungen abgeschlossen und über demselben durch einen Überlaufraum fortgesetzt. Durch geeignete Stellung des Hahnes wird Füllung, Abmessung und Entleerung der Pipette bewirkt. Dieselbe ist durch W. J. Rohrbecks Nachfolger in Wien zu beziehen. *B.*

A. Hesse. Neue Laboratoriumsapparate [5]). — Titriergefäße mit weißem Emailleboden. Um beim Titrieren in schwach gefärbten Fll. den Farbenumschlag besser erkennen zu können, hat die Firma Kaehler und Martini Bechergläser und Erlenmeyer mit weißem Emailleboden in allen Größen hergestellt, die gegen jede chemische Einw. unempfindlich sein sollen. *B.*

Gasanalyse. Hans Alexander. Fortschritte auf dem Gebiete der Gasometrie bzw. Gasmessung und Gasanalyse [6]). — Es handelt sich

[1]) Chemikerzeit. **28**, 154—155. — [2]) Daselbst, S. 665. — [3]) Chem. News **89**, 161. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 359. — [5]) Daselbst, S. 18. — [6]) Daselbst, S. 493—498.

in dieser Mitteilung um eine Zusammenstellung von Neuerungen an Apparaten und Methoden zu gasanalytischen Bestimmungen aus dem letzten Berichtsjahre. Bei wichtigeren Neuerungen ist das Verfahren bzw. der App. kurz beschrieben, sonst begnügt sich Vf. mit einem Literaturhinweis. Ferner enthält die Abhandlung eine Besprechung einer Anzahl von Arbeiten, die sich mit den Eigenschaften und Rkk. der Gase selbst beschäftigen, insoweit solche für die Analyse in Betracht kommen. Besprochen werden in diesem Teile der Arbeit alle neuen Mitteilungen für N-, O-, Ozonbestimmungen, Gehaltsbestimmungen der Edelgase, Vorschläge für Elementaranalyse, empfindliche Reagenzien für verschiedene Gase, sowie gasometrische Methoden für flüssige und feste Körper (Hydrazin, Hydroxylamin) usw. *Tr.*

V. Macri. Gasanalyse durch fraktionierte Verbrennung über Palladiumasbest[1]). — Bei der bekannten Cl. Winklerschen Methode sind nach Vf. verschiedene Fehlerquellen möglich, die auf sekundäre Rkk. zurückzuführen sind. Geeignet soll sie nur sein, wenn man H_2 und CH_4 zusammen bestimmt, indem man beide Gase völlig verbrennt und aus dem Prod. die Verhältnisse der beiden Komponenten berechnet. Bei einer Trennung von H und CH_4 könnte man die beiden Gase in eine warme, konz. $KMnO_4$-Lsg. einleiten, von welcher der H nicht angegriffen wird. *Tr.*

Edward W. Morley. Notiz über den Gehalt an Feuchtigkeit, der in einem Gase nach dem Trocknen mit Phosphorpentoxyd zurückbleibt[2]). — Nach Vf. bleibt beim Trocknen der Gase mit P_2O_5 ein geringer Betrag von W. in diesem. Bei 4300 l Gas hatte Vf. die Summe von Wasserdampf und P_2O_5-Dampf zu 0,1 mg ermittelt. Weitere Versuche des Vfs., bei denen er mit P_2O_5 getrocknetes Knallgas verbrannte und das W. auf P_2O_5 prüfte, lehrten, daß 900 l Gas 0,02 g P_2O_5 gaben. Nach Vf. kann ein Gas, von dem 2 l pro Stunde ein mit P_2O_5 gefülltes Trockenrohr passieren, weniger als 1 mg W. in 40000 l enthalten. Es sei leichter, ein Gas zu trocknen, als trocken zu erhalten, da die getrockneten Glasgefäße ihre an den Wandungen anhaftende Feuchtigkeit an das Gas abgeben. *Tr.*

A. Wohl. Über gasometrische Bestimmungen in Gaskolben[3]). — Vf. beschreibt eine einfache gasometrische Bestimmungsmethode, die er im Gaskolben ausführt. Er kann auf diese Weise eine Bestimmung des Gasbestandteiles durch Flüssigkeitsmessung oder auch durch Druckmessung vornehmen. *Bsch.*

A. Wohl. Vollständige Gasanalyse mittels Druckmessung[4]). — Vf. hat die bereits früher[5]) beschriebene Methode auch für die Bestimmung der schweren Kohlenwasserstoffe und die Verbrennungsanalyse vervollständigt. Die Einzelheiten werden durch die Ausführung einer vollständigen Leuchtgasanalyse erläutert. *B.*

G. Morelli und E. Colonna. Über die technische Analyse des Leuchtgases und der anderen als Brennstoffe verwandten Gase[6]). — Es

---

[1]) L'Industria chim. 6, 285—289; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1337—1338. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1171—1173. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 281—298; vgl. auch JB. f. 1903, S. 279. — [4]) Ber. 37, 433—451. — [5]) Ber. 36, 1417; JB. f. 1903, S. 279. — [6]) L'Industria chim. 6, 61—68; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1169—1170.

handelt sich um eine Abänderung des Lunge-Orsat-App., die es ermöglicht, auch mit kleinen Gasmengen in Ggw. von Hg zu arbeiten, und es gestattet, gefahrlos explosive Gasgemenge zu verbrennen. Eine Leuchtgasanalyse soll mit diesem App. eine Stunde Zeit erfordern, Analysen von Generator-, Wasser-Gas usw. können in noch kürzerer Zeit ausgeführt werden. Statt Hg kann auch W. als Absperrfl. benutzt werden, doch erhält man dann beim Leuchtgas für CH_4 etwas zu niedrige Werte. *Tr.*

E. Riegler. Gasometrische Bestimmungsmethode des Calciums, Baryums, Strontiums und Kaliums; eine gasometrische und gravimetrische Bestimmungsmethode des Kupfers [1]. — Das Prinzip der Ca-Bestimmung beruht darauf, daß sich lösliche Ca-Salze mit HJO_3 zu $Ca(JO_3)_2$ umsetzen, das in W. sehr wenig, in A. unlöslich ist, und daß $Ca(JO_3)_2$ und Hydrazinsulfat N entwickeln: $Ca(JO_3)_2 + 3\,N_2H_4H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2SO_4 + 2\,HJ + 6\,H_2O + 3\,N_2$. Aus dem entwickelten N kann man CaO dann berechnen, da 1 mg N = 0,664 mg CaO ist. Die Fällung des Ca geschieht mit Jodsäure bei Siedehitze, das nach dem Stehen abgeschiedene kristallinische $Ca(JO_3)_2$ wird mit wäss. A. gewaschen und in dem früher [2] schon beschriebenen App. mit Hydrazinsalz zur Umsetzung gebracht. In einer beigegebenen Tabelle sind die Faktoren zur N-Umrechnung angegeben. Die Resultate sind sehr gute. Analog lassen sich Sr und Ba bestimmen. 1 mg N entspricht 1,821 mg BaO bzw. 1,23 mg Sr. Wenn die genannten Erdalkalimetalle abwesend sind, so kann man auch Mn nach dieser Methode bestimmen. Das Prinzip der Kaliumbestimmung gründet sich darauf, daß Kaliumplatinchlorid und Jodsäure in verd. A. unlösliches Kaliumtrijodat, $KH_2(JO_3)_3$, geben und dieses sich mit Hydrazinsalz gemäß der Gleichung: $2\,KH_2(JO_3)_3 + 9\,N_2H_4 . H_2SO_4 = K_2SO_4 + 8\,H_2SO_4 + 6\,HJ + 18\,H_2O + 9\,N_2$ umsetzt. Daraus folgt, daß 1 mg N = 1,922 mg K_2PtCl_6 = 0,3726 mg K_2O ist. Bei reinem Kaliumsalz ist die Abscheidung als K_2PtCl_6 unnötig, diese führt man nur aus, wenn neben Kalium noch andere Metallsalze vorliegen. Auch zur Cu-Bestimmung läßt sich obige Rk. verwerten. Das in A. unlösliche $Cu(JO_3)_2$ macht aus 3 Mol. Hydrazinsalz $3\,N_2$ frei, mithin 1 mg N = 0,755 mg Cu. Zum Schlusse gibt Vf. noch eine gravimetrische Cu-Bestimmung an. Zur Cu-Lsg. fügt man Jodsäure (8- bis 10 mal so viel als die zu bestimmende Cu-Menge), erhitzt unter häufigem Umschwenken bis zum Sieden, gibt zur heißen Fl. 25 Proz. A. (95 Proz.), läßt 2 Stunden stehen, sammelt auf einem tarierten Filter, wäscht mit 95 %igem A., läßt im Exsiccator über H_2SO_4 trocknen und wägt dann. Die Gewichtsdifferenz, mit 0,1474 multipliziert, gibt die Cu-Menge in Grammen. *Tr.*

J. de Girard und A. de Saporta. Notiz über die Verwendung von Hydrazinsulfat bei gasometrischen Analysen [3]. — Vff. zeigen, daß Kupfersulfat, Hydrazinsulfat und NaOH sich wie folgt umsetzen: $4\,(CuSO_4 + 5\,H_2O) + SO_4H_2 . N_2H_4 + 10\,NaOH = 2\,Cu_2O + N_2 + 5\,SO_4Na_2 + 28\,H_2O$, d. h. 4 Mol. kristallisiertes Kupfersulfat setzen 1 Mol. Stickstoff in Freiheit. Die zu prüfende Cu-Lsg. bringt man in

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. 43, 205—214. — [2] Daselbst 41, 678. — [3] Bull. soc. chim. [3] 31, 905—907.

ein Calcimeter, gibt hierauf Hydrazinsulfat und dann nach und nach $NaOH$ hinzu und mißt das entwickelte Gas. Um Glucose auf gasometrischem Wege mit Hydrazinsulfat zu bestimmen, läßt man die Zuckerlsg. in der Wärme mit überschüssiger Pasteurscher Fl. reagieren, sammelt das gebildete Cu_2O, löst dieses in wenig HNO_3 und verfährt wie oben. Auch zur Bestimmung von NO_2Na läßt sich das Hydrazinsalz verwerten, da beide Salze im Sinne der Gleichung reagieren: $2 NO_2Na + SO_4H_2 . N_2H_4 = N_2 + SO_4Na_2 + 2 NOH + 2 H_2O$. Die in Lsg. verbleibende NOH zersetzt sich, wenn man die Fl. zum Sieden erhitzt, unter Entw. von N_2O. *Tr.*

U. Roberto und F. Roncali. Anwendung von Hydrazinsulfat bei der Bestimmung von oxydierenden Substanzen[1]). — Analog wie mit Chlor reagiert Hydrazinsulfat auch mit O entwickelnden Substanzen: $H_2SO_4N_2H_4 + O_2 = H_2SO_4 + 2 H_2O + N_2$. Erhitzt man $KMnO_4$ mit Hydrazinsulfat gelinde, so tritt Entfärbung der Fl. und Entw. von N ein: $2 KMnO_4 + 3 H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2 MnSO_4 + 5 O + 3 H_2O$; $5 H_2SO_4 . N_2H_4 + 5 O_2 = 5 H_2SO_4 + 10 H_2O + 5 N_2$. Da auf 4 Mol. $KMnO_4$ 5 Mol. N frei werden, so kann man aus der Menge des letzteren den Gehalt einer $KMnO_4$-Lsg. bestimmen. Beim $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 2 Mol. 3 Mol. N. Analog lassen sich alle O abgebenden Verbb., wie Superoxyde, Chlorate usw., analysieren. *Tr.*

J. Gruszkiewicz. Neues Gasvolumeter[2]). — Bei diesem App. sind Hilfsapp. entbehrlich gemacht und alle Kautschukverschlüsse weggelassen. Er besteht aus einem cylindrischen Gefäße mit Abschlußhahn; durch ein Knierohr ist das mit einem Stopfen verschließbare Gefäß mit einer Bürette verbunden, die mit einem Gasreduktionsrohr und einem Niveaurohr in Verb. gebracht werden kann. Das oben erwähnte cylindrische Gefäß enthält noch ein eingeschliffenes Einsatzrohr, das oben mit dem erwähnten Stopfen verschlossen ist. Bürette und Niveau-, sowie Gasreduktionsrohr werden mit Hg gefüllt. Durch eine Berechnung zeigt Vf., daß man den App. zugleich auch als Volumenometer benutzen kann. Man ist in der Lage, das Vol. der das Gas absperrenden Fl. zu ermitteln. Auch solche Analysen lassen sich mit dem App. ausführen, bei denen das austretende Gas durch die Fl. teilweise absorbiert wird, vorausgesetzt, daß man den Absorptionskoëffizienten des Gases für die betreffende Fl. vorher bestimmt hat. Der App. läßt sich z. B. dann verwenden, wenn die Analysensubstanz als Pulver mit einem Reagens in Berührung gebracht werden muß, z. B. bei Bestimmung des Gesamt-N von Nitriten, künstlichen Düngemitteln usw. Durch Hg-Verschlüsse wird der App. gasdicht gemacht. *Tr.*

L. Zehnder. Volumenometer für große Temperaturintervalle[3]). — Der App. wird bei Temperaturen zwischen 0 und 100° angewandt, kann aber bei höheren auch benutzt werden, solange Quecksilber flüssig bleibt. Vf. beschreibt noch eine Heizvorrichtung, bei der ein kontinuierlicher Strom von erwärmtem Quecksilber die Temperatur konstant er-

---

[1]) L'Industria chim. 6, 178—179; Ref. Chem. Centr. 75, II, 616. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 85—91. — [3]) Ann. Phys. [4] 15, 328—343; vgl. JB. f. 1903, S. 281.

hält. Mit dem App. fand Vf. für rhomb. S D. = 2,091. Für poröse Körper werden meist für D. etwas höhere Werte gefunden als nach anderen Methoden. Der Raum für den festen Körper beträgt nur 0,3 ccm. bei größeren Dimensionen wächst die Genauigkeit. *B.*

Julius Zrzawy (Brüx). Modifizierte Gasbüretten [1]). — Vf. hat, um genauere Ablesungen als mittels der Hempelschen Gasbürette machen zu können, dieselbe in der Art abgeändert, daß sie nunmehr aus einem weiten cylindrischen Gefäß von 75 ccm Inhalt und einer anschließenden langen und engen Röhre, 25 ccm fassend, besteht. Dieselbe ermöglicht noch eine Ablesung von 0,01 ccm und hat sich gut bewährt. *Tl.*

H. C. Babbitt. Feststehender Hempelscher Apparat [2]). — Derselbe ist eine von Knox angegebene Modifikation der Hempelschen Gasbüretten. *B.*

Otto Pfeiffer. Explosionspipette mit Wasserfüllung [3]). — Diese Pipette besteht aus zwei durch ein U-Rohr verbundenen Kugeln, die in einer festen Unterlage befestigt sind. Durch einen im kapillaren U-Rohr angebrachten Glashahn kann die Sperrfl. (W. + $^1/_2$ Proz. H_2SO_4) nach dem Absaugen aus der Kugel, in welcher durch besonders angeordnete Elektroden die Entzündung erfolgen kann, aus dem Explosionsraum ferngehalten werden, und erst nach erfolgter Explosion wird die Fl. durch Öffnen des erwähnten Hahnes wieder in die Explosionskugel zurückgeführt. Auch oberhalb der Explosionskugel ist der übliche Gummiverschluß durch einen Glashahn ersetzt. Durch besondere Stellung der Elektroden soll ferner die störende Tropfenbildung zwischen den Spitzen derselben vermieden werden. Zu beziehen ist die Pipette von H. Hörold, Magdeburg. *Tr.*

O. Tollens. Neue Gasmeß- und Absorptionsbürette für die technische Gasanalyse [4]). — Bei dieser Bürette wird die Abmessung des Gases durch einen beweglichen Scheiben- oder Taucherkolben aus festem Material erreicht. Dieser Kolben ersetzt die sonst übliche Niveauflasche. Wenn die Absorption innerhalb der Bürette erfolgt, so dient der Kolben auch zum Einsaugen von Absorptionsfl. oder W., bzw. auch zum Herausdrücken derselben. Geschieht hingegen die Absorption außerhalb der Bürette in einem besonderen App., so wird der abgemessene Gasinhalt der Bürette mit Hilfe des Kolbens in das Absorptionsgefäß hineingedrückt. Die Bürette ist unten kugelförmig erweitert und endet in eine mit Glashahn verschließbare kapillare Hahnspitze. Der obere cylindrische Teil enthält die Graduierung, den beweglichen Kolben, sowie einen kleinen seitlichen Rohransatz. Der Vorteil dieser Bürette liegt in der leichten und schnellen Handhabung. Dieselbe ist durch Gebr. Ruhstrat, Göttingen, zu beziehen. *Tr.*

O. Tollens. Ein neuer Apparat zur Rauchgasanalyse [5]). — Vgl. das vorangehende Ref. *L.*

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 1172. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1028. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 686. — [4]) Daselbst, S. 303. — [5]) J. f. Gasbel. **47**, 117—118.

Apparate.

Georg W. A. Kahlbaum. Kurze Bemerkung über Quecksilberpumpen nach dem Sprengelschen System[1]). — Antwort an Herrn Boas, in welcher Vf. seine Priorität nachweist, betreffend eine Vorrichtung zur Verhinderung des Springens der Fallröhren bei Quecksilberluftpumpen nach dem Sprengelschen System durch Einführung eines Stahlrohres, der ersten zweckmäßigen Gestaltung der Sprengelpumpe, und der Hebung des Quecksilbers durch intermittierende Luft- und Quecksilbersäulen. Auch hat Vf. in einer Operation 610 Std. ununterbrochen gearbeitet, während Boas es nur auf 102 Std. gebracht habe. *B.*

Joseph Rosenthal. Regelungsvorrichtung für Quecksilberluftpumpen Sprengelscher Art[2]). — Im oberen Ablaufgefäß oder im unteren Sammelgefäß derselben ist ein Schwimmerventil angeordnet, welches den Durchflußquerschnitt für das Quecksilber in der Fall- oder Steigröhre je nach dem Stande des Quecksilbers in diesen verengt oder erweitert. Die Vorrichtung soll dem Zwecke dienen, ein gleichmäßiges Strömen des Quecksilbers durch die Pumpe herbeizuführen. *B.*

F. W. J. Boekhout. Eine neue Quecksilberluftpumpe[3]). — Der App. ist im wesentlichen eine Toeplersche Pumpe, bei der Hähne vollständig vermieden werden. Das lange Steigerohr, welches der Pumpe eine Gesamtlänge von $2^1/_2$ m gibt, ist durch ein kurzes Rohr ersetzt, das durch eine aufgeschliffene Glasplatte quecksilberdicht verschlossen ist, wodurch die Konstruktion viel kleiner und weniger zerbrechlich wird. Trockenapp. sind nicht fest mit der Pumpe verbunden, sondern durch Vakuumschlauch angebracht. *B.*

J. Elster und H. Geitel. Anschluß von Rezipienten aus Quarzglas an die Quecksilberluftpumpe[4]). — Quarz- und Glasröhren können ineinander geschliffen werden; auch lassen sich so Vakuumröhren aus Quarz mit Al-Elektroden herstellen. Die App. werden von der Firma Dr. Siebert und Kühn in Cassel hergestellt. *B.*

Ernst Erdmann. Erzeugung hoher Vakua für chemische und physikalische Zwecke[5]). — Zur Erzeugung eines Vakuums in Destillationsapp. von einigen Hundertstel Millimetern evakuiert Vf. die App. mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe, füllt den App. dann mit reinem CO_2 und taucht ein am App. angebrachtes Kölbchen in ein Weinboldsches Gefäß mit fl. Luft. Dieselbe Operation wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Luftleere erzielt ist, was sehr schnell geschieht, da CO_2 bei der Temperatur der fl. Luft sich äußerst schnell kondensiert. *B.*

F. Krafft. Über Vakuumerzeugung ohne stark wirkende Pumpen oder flüssige Luft[6]). — Der zu evakuierende App. wird mittels Wasserstrahlpumpe evakuiert, viermal mit CO_2 gefüllt und ebenso evakuiert. Der Rest CO_2 wird durch 50%ige KOH-Lauge und der Wasserdampf durch Abkühlung mittels festem CO_2 und Äther entfernt. Es gelingt

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 828—829. — [2]) Ber. Phys. Ges. 2, 262. — [3]) Chemikerzeit. 28, 460. — [4]) Physik. Zeitschr. 5, 33—34. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 620—623. — [6]) Ber. 37, 95—100.

selbst in größeren App. in 20 bis 30 Min. das Vakuum des grünen Kathodenlichtes zu erreichen. Schliffe und Hähne werden durch 2 Tle. weißes Wachs und 1 Tl. Wollfett gedichtet. Bezüglich der Zerbrechlichkeit und Handlichkeit der Babopumpe bemerkt Vf., daß durch eine gewisse Übung in der Handhabung sowie Verbesserung der gläsernen Fallröhren und leichten Auswechselbarkeit derselben die Übelstände vermieden werden. *B.*

Neue Laboratoriums-Vakuumpumpe [1]). — Die Firma Gustav Christ u. Co. hat für den Laboratoriumsgebrauch eine zweistufige Kolbenluftpumpe konstruiert, mit welcher eine Luftverdünnung bis auf 13 mm erreicht werden kann. Die Pumpe wird auch als Zwillingspumpe ausgeführt, bei der die beiden Cylinder parallel arbeiten. Der Antrieb kann durch elektrische Kraft, durch Druckwasser, Heißluftmotor oder Abdampf von etwa 0,5 Atm. erfolgen. Es wird eine solche Pumpe in Verb. mit Druckluft- und Vakuumreservoir empfohlen. *B.*

Fritz Haufland. Automatischer Vakuumregulator [2]). — Zur Erzeugung des Vakuums wird eine Ventilluftpumpe benutzt, die durch einen Elektromotor angetrieben wird. Der Regulator besteht aus einem Wagebalken, auf dessen einem Ende das Quecksilbergefäß des Vakuummeters und darunter zwei Spitzen angebracht sind, die in Quecksilberkontakte reichen. Das Quecksilbergefäß wird bei erreichtem Vakuum durch Gewichte auf dem anderen Wagebalken austariert; der Kontakt ist unterbrochen. Beim Nachlassen des Vakuums fließt aus der Vakuummeterröhre Quecksilber in das Gefäß zurück; der Wagebalken senkt sich nach dieser Seite und schließt den Kontakt, wodurch Elektromotor und Pumpe in Wirksamkeit treten, bis das ausbalancierte Vakuum wieder erreicht ist. *B.*

R. N. Kofoid. Ein Rückschlagventil für Saugpumpen [3]). — Dasselbe ist eine Modifikation des Bunsenventils. *B.*

Hermann Schimmel. Vorrichtung zum Anschluß von Wasserluftpumpen an die Wasserleitung [4]). — Die Vorrichtung besteht in einer Verb. der Wasserstrahlpumpe mit dem Wasserhahn vermittelst eines passenden Ausflußstückes, das mit der bekannten Schlauchkuppelung „Immerdicht“ an dem Hahn angebracht ist. Mit diesem wird die Metallpumpe mit einem kurzen Gummischlauch und einem Metallring durch eine Verschraubung zusammengezogen. Die Vorrichtung wird von der Firma Julius Schober, Berlin SO. 16 als „Blitzkuppelung“ hergestellt. *B.*

Max Herzberg. Einfaches Wasserstrahlgebläse [5]). — Der obere Boden einer 20 cm hohen Blechbüchse ist doppelt durchbohrt zur Einführung des Einflußrohres der Wasserstrahlpumpe und eines umgebogenen Glasrohres zum Luftausblasen. Eine Bodenöffnung der Büchse dient zum Abfluß des Wassers und kann durch ein nicht dicht schließendes Stück Schlauch mehr oder weniger geschlossen werden. Das Luftausströmungsrohr ist mit einer Woolfschen Flasche verbunden, welche mitgerissenes Wasser aufnehmen soll. *B.*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 302; vgl. JB. f. 1903, S. 281. — [2]) Chemikerzeit. 28, 706. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 110. — [4]) Chemikerzeit. 28, 274. — [5]) Daselbst, S. 105.

Henri Moissan. Beschreibung eines neuen Apparates zur Darstellung reiner Gase[1]). *B.*

R. J. Friswell. Verbesserter Kippscher Apparat[2]). — Um die rasche Verschlechterung und unvollkommene Ausnutzung der Säure im Kippschen App. zu vermeiden, führt Vf. durch die drei Kugeln desselben ein in der obersten stark erweitertes Rohr und füllt die untere Kugel mit einer konz. Salzlsg. Beim Zurücksteigen sinkt die starke Salzlsg. im oberen Gefäß beim Überlaufen über das Rohr in dem Gefäß zu Boden und kann hier abgelassen werden. Beim Zufluß der Säure steigt diese im unteren vermöge ihres geringeren spez. Gew. als die Salzlsg. in dieser auf und gelangt zu dem Entwickelungsmaterial. Der App. muß natürlich vor Erschütterungen bewahrt werden, auch darf kein Entwickelungsmaterial in die untere Kugel fallen. *B.*

F. Southerden. Ein billiger Kippscher Apparat[3]). — Derselbe kann schnell hergestellt werden aus einem Trockenturm; durch denselben reicht von oben bis auf den Boden, die Einschnürung ausfüllend ein weites Glasrohr. Durch den doppelt durchbohrten Stopfen ragt ein Trichter mit langer Röhre, welche durch das weite Rohr bis auf den Boden des Turmes reicht, und eine Gasableitungsröhre. Das Reaktionsmaterial befindet sich oberhalb der Einschnürung. Die Säure wird durch den Trichter eingefüllt und tritt von unten an das Reaktionsmaterial. Bei Überdruck im App. tritt die Säure in den Trichter zurück. *B.*

Josef Loczka. Gasentwickelungsapparat[4]). — Der Kipp-Warthasche App. ist dahin verändert, daß die beiden unteren Kugeln zu einem cylindrischen Gefäß vereinigt sind. Auf dieses ist ein Säurebehälter aufgesetzt und durch eine Hahnröhre mit ersterem verbunden. Letztere reicht bis auf den Boden des Entwickelungsgefäßes und ist durch eine übergeschobene durchbohrte Glasröhre geschützt. Ein Überschuß von Säure im unteren Gefäß wird durch eine zweite Hahnröhre wieder in den Behälter zurückbefördert; vermittelst eines Zweiweghahnes in dieser Röhre kann die verbrauchte Säure aus dem App. entfernt werden. Für Füllung und Gasentnahme ist ein weiterer Stutzen am Reaktionsgefäß angebracht. Sämtliche Verschlüsse sind eingeschliffen. Der App. wird von Calderoni u. Co. in Budapest geliefert. *B.*

Ulrich. Neue Laboratoriumsapparate[5]). — Gasentwickelungsapp. mit übereinander geschalteten Trocken- bzw. Absorptionsgefäßen. Die Waschflaschen sind mit hohlen Stöpseln senkrecht aufeinander geschliffen. Durch letztere wird das Gas aus der nächst unteren Flasche durch ein U-Rohr bis über den Boden des betreffenden Waschgefäßes geleitet. Der App. soll durch diese Anordnung weniger Platz einnehmen, handlicher werden und durch Vermeidung jeder Schlauchverb. zuverlässiger und billiger sein. Der App. wird von der Firma Julius Brückner u. Co., Ilmenau i. Th., angefertigt. *B.*

S. Bošujaković. Neue Gasentwickelungsapparate[6]). — Dieselben sind nach dem Umkippungsprinzip des Baboschen App. aus einem Stück ohne Metall und Schliffe ganz aus Glas. Der Gasstrom läßt sich

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 714—720; vgl. JB. f. 1903, S. 19. — [2]) Chem. News **90**, 154—155. — [3]) Daselbst, S. 286. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 730. — [5]) Daselbst, S. 598. — [6]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 624—625.

nicht regulieren. Der App. soll es in kleinen Laboratorien, wo Gasentwickelungsapp. nicht häufig benutzt werden, ermöglichen, für einzelne Gase einen App. stets gebrauchsfertig zu halten. Das Alleinausführungsrecht hat die Firma Dr. Siebert u. Kühn in Cassel. *B.*

Ugo Rossi. Ein intermittierender Gaserzeuger für den Laboratoriumsgebrauch[1]). — In den Hals eines cylindrischen Gefäßes mit starkem Fuß ist ein Rohr mit durchlöchertem, konischem Boden zur Aufnahme des Entwickelungsmaterials eingesetzt. Das Gefäß ist mit der betreffenden Säure gefüllt. Auf das Rohr ist mittels Gummistopfens ein Kempfscher Waschapp. aufgesetzt. Der App. ist sehr klein; das in demselben entwickelte Gas kann nur einen Druck von weniger als einer 15 cm hohen Wassersäule überwinden. *B.*

Herbert Mc. Coy. Ein verbesserter tragbarer Gasentwickelungsapparat[2]). — Nach dem Prinzip des Ostwaldschen App. hat Vf. einen solchen konstruiert, der aus drei übereinander angeordneten Gefäßen besteht, von denen das untere von etwa 2 l Inhalt zur Aufnahme des Entwickelungsmaterials dient und mit 2 Tuben zur Gasentnahme und zum Ablassen der verbrauchten Säure versehen ist. Auf dieses sind übereinander zwei Kugeln aufgesetzt, die durch eine Röhre nach Art des Kippschen App. in Verb. miteinander stehen. Die Verb. mit dem unteren Gefäß wird durch ein dünnes Röhrchen hergestellt, das in der halben Höhe des mittleren Gefäßes zugeschmolzen ist und eine seitliche Öffnung hat. Durch diese tritt die Säure tropfenweise in das untere Gefäß. Als Vorteil vor dem Kippschen App. wird angeführt, daß die Säure vollständig ausgenutzt wird, und die leichtere Transportierbarkeit. *B.*

Reston Stevenson und W. Mc. Kim Marriotti. Ein Gasentwickler zur kontinuierlichen Darstellung größerer Mengen Gas für Laboratoriumszwecke[3]). — Der App. dient zur Darst. von HCl-Gas aus käuflicher HCl und H_2SO_4. In einem mit Glasperlen oder ähnlichem Material gefüllten Turm fließen HCl und erwärmte H_2SO_4 zusammen; das entwickelte Gas kann in eine Vorlage entweichen. Die verbrauchten Säuren fließen in einen Ballon ab, aus dem die nachentwickelten Gase ebenfalls in die Vorlage entweichen können. Die Zu- und Abflüsse sind durch Hähne regulierbar. *B.*

H. Arzberger. Ein neuer H_2S-, bzw. CO_2- oder H-Entwickelungsapparat[4]). — Bei diesem App. wird die langsam zufließende Säure, die sich nach und nach mit dem entstandenen Salze sättigt, selbsttätig durch Heberwirkung entfernt, damit wieder frische Säure zur Rk. gelangt. In den Stopfen eines mit seitlichem Abflußhahn versehenen Standgefäßes ist ein Soxhlet-Extraktionsapp. eingesetzt, der mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen ist und beispielsweise FeS enthält. Eine Durchbohrung ist mit einem die Säure enthaltenden Tropftrichter versehen, die zweite enthält das mit einem Waschgefäße in Verb. stehende Ableitungsrohr, die dritte ein Trichterrohr, durch welches nach vollendeter Benutzung und Absperrung des Säurezuflusses durch Wasserzufluß das FeS gewaschen wird. *Tr.*

---

[1]) Boll. chim. farm. **43**, 536—538; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1181—1182. — [2]) Ber. **37**, 2534. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 64—66. — [4]) Pharm. Post **37**, 581.

Hans Arzberger. Nachtrag zu dem Artikel: Ein neuer H_2S- bzw. CO_2- oder H-Entwickelungsapparat[1]). — Da bei dem früher vom Vf. beschriebenen App. infolge der im Heberrohr aufsteigenden Gasblasen und Fl. ein zu frühzeitiges Abhebern der Säure eintreten kann, so hat Vf. zur Vermeidung dieses Übelstandes das genannte Heberrohr flachgedrückt kugelig aufgeblasen, was ein Entweichen des Gases und Zurückfließen der Fl. bedingt. *Tr.*

Otto Scheuer. Ein neuer Gaswasch- und Absorptionsapparat[2]). — Der App. stellt eine horizontale Spirale aus 3 Δ-förmigen Ringen dar, deren horizontal liegende Seiten mit der Absorptionsfl. gefüllt sind. Das Gas tritt durch eine feine Düse ein und perlt in kleinen Bläschen nacheinander durch sämtliche 3 Ringe. Durch eine Anzahl von Versuchen wird die bessere Wirkungsweise der Einrichtung gegenüber dem Zehnkugelrohr dargetan. Der App. wird von der Firma Fischer u. Röwer in Stützerbach i. Th. hergestellt. *B.*

Romuald Nowicki. Strahlsauger[3]). — Derselbe ist eine Gaswaschflasche. Das Gas wird durch eine mittlere Röhre bis auf den Boden eines Standcylinders geleitet und muß von dort aus eine Spirale passieren, welche im oberen Teile des Cylinders endigt und, wie dieser, mit Absorptionsfl. gefüllt ist. Durch den Gasstrom wird gleichzeitig Fl. vom unteren Teile des Cylinders mit nach oben befördert. Es können mehrere derartiger Waschflaschen hintereinander geschaltet werden. Dieselben werden von W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien, ausgeführt. *B.*

E. Rupp. Über eine Gassammelwanne für Vorlesungszwecke[4]). — Die Gassammelwanne besteht aus einem gegossenen Fuß mit eingelassenem Cylindermantel; in der Mitte ist ein eisernes Stativ mit einem drehbaren Kranz von Klammern zum Aufhängen der Sammelcylinder. Die Wanne ist mit einem Überlauf versehen. Der App. ist durch Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

Max Bamberger und Friedrich Böck. Atmungsapparat zur Selbstrettung aus dem Bereiche irrespirabler Gase[5]). — Der App. beruht auf der Verwendung von Kaliumtetroxyd, K_2O_4, und Natriumkaliumsuperoxyd, $NaKO_3$, durch welche die Exhalationsprodd. unter gleichzeitiger Sauerstoffentw. absorbiert werden. Die Rkk. verlaufen nach den Gleichungen: $NaKO_3 + H_2O = NaOH + KOH + O_2$, $CO_2 + NaOH + KOH = NaKCO_3 + H_2O$, $CO_2 + NaKO_3 = NaKCO_3 + O_2$. Es wird demnach die Ausatmungsluft nicht nur vollwertiges Einatmungsgas, sondern sie wird noch sauerstoffreicher. Die spezielle Einrichtung des App. ist durch mehrere Zeichnungen erläutert. Die Ergebnisse zahlreicher Versuche sind in einer Tabelle zusammengestellt. Bezüglich der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Die App. werden von der Firma O. Neuperts Nachfolger, Wien VIII, Bennoplatz 8, unter der geschützen Marke „Pneumatogen" in den Handel gebracht. *B.*

---

[1]) Pharm. Post 37, 731. — [2]) Chemikerzeit. 28, 598. — [3]) Daselbst, S. 644; Österr. Chemikerzeit. 7, 294—295. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 108. — [5]) Daselbst 17, 1426—1436.

Heizvorrichtungen. — Ludwig Hormuth. Brenneraufsatz[1]. — Derselbe ist ein Ring, dessen Heizflämmchen an der Innenseite angebracht sind. Der Ring kann auf jeden Brenner aufgesteckt werden und ist mit einem Dreifüßchen mit Drahtdreieck versehen. *B.*

Ludwig Hormuth. Gebläsebrenner[2]. — Der Luftkessel des Brenners ist erweitert und nach oben konisch ausgedreht; außerdem ist eine doppelte Luftzuführung angebracht. Die Regulierung dient für die Gebläseflamme, die Bunsenflamme und die gelbe Leuchtflamme. *B.*

E. Rupp. Über einen neuen Spektralflammenbrenner für Vorlesungszwecke[3]. — Ein gläserner Brenner ist am unteren Ende zu einer Kugel erweitert, in welche wenige Cubikcentimeter einer konz. Lsg. eines flammenfärbenden Salzes gebracht werden. Durch einen in der Kugel angebrachten mit Luft angeblasenen Zerstäuber altbekannter Konstruktion wird die konz. Salzlsg. im Brennerrohr zerstäubt. Der unten im Brennerrohr eingeführte Strom von Leuchtgas beladet sich mit genügend viel Salzpartikelchen, um am oberen Ende mit stark gefärbter Flamme zu verbrennen. Der Brenner ist auch zur Erzeugung homogenen Lichtes geeignet. Der App. ist bei Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

Rudolf L. Steinlen. Neue Laboratoriumapparate[4]. — Explosionssicherer Drahtnetzaufsatz. Der Drahtnetzkorb ist konisch und an einer kupfernen Hülse über dem Brennerrohr verschiebbar. Die obere Fläche ist ebenfalls von einem engmaschigen Drahtnetz gebildet. Der App. wird von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig konstruiert. *B.*

G. Barthel. Neuer Spiritusbrenner[5]. — Vf. berichtet über die Konstruktion, Handhabung, sowie Reinigung eines von ihm hergestellten Spiritusbrenners. *Tr.*

H. D. Gibbs. Über den Gebrauch von Bunsenbrennern und über einen Verbrennungsapparat ohne städtisches Gas[6]. — Zur Erzeugung größerer Mengen Heizgas verdampft Vf. 95%ig. Methyl- oder Äthylalkohol, die in angewärmten Brennern, nachdem die Luft aus denselben verdrängt ist, verbrannt werden. Die Größe der Flamme wird durch die Art des Siedens im Gaserzeuger geregelt. Zur Vergasung des Alkohols und Heizung der Brenner werden Spirituslampen verwandt. Die Brenner können auch zu einem 24flammigen Verbrennungsofen vereinigt werden. *B.*

A. Stern. Aërogengas als Heiz- und Leuchtgas für chemische Laboratorien[7]. — Vf. weist auf die Schwierigkeiten hin, bei Fehlen von Steinkohlengas, durch Petroleum-, Spiritus- oder Benzinlampen oder durch Ölgas oder Acetylen für Laboratorien die nötige Wärme- und Lichtquelle zu schaffen. Auch die Carburierung von Luft durch benzinähnliche Kohlenwasserstoffe ist mit erheblichen Mängeln behaftet. Durch den App. der Aërogengasgesellschaft Hannover und Berlin W. 15 sollen alle diese Schwierigkeiten gehoben sein. Die Carburierung geschieht durch Solin, indem abgemessene Mengen desselben im luftverd.

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 231. — [2]) Daselbst, S. 231. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 107. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 753. — [5]) Apoth.-Zeitg. **19**, 819. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 760—764. — [7]) Chemikerzeit. **28**, 1127—1128.

Raume verdunstet, mit dem abgemessenen Luftvol. gemischt und auf hohen Druck gebracht werden. Das norm. Gas enthält pro Cubikmeter 250 g Solin und kostet 10 Pf. Das Gas besitzt einen Heizwert von 3000 Cal. pro Cubikmeter; demnach kosten 1000 Cal. 3,3 Pf. Bei 100 l stündlichem Konsum werden bei einem Preise von 1 Pf. 50 Kerzen erzielt. Das spez. Gew. ist 1,2. Die Explosionsgrenze liegt erst bei 34 Proz. Nach Dutoit ist der Wirkungswert von Aërogengas beim Kochen um 18 Proz. günstiger wie bei Steinkohlengas. Die Beschreibung des Aërogengaserzeugers und Abbildungen siehe im Original. *B.*

Ph. Schmider. Ein neuer Veraschungsapparat[1]). — In einem Bunsenschen Verbrennungsofen sind die Seitenkacheln umgedreht, so daß die Zapfen nach der Innenseite des Ofens gekehrt sind. Auf die Zapfen ist eine nach unten gewölbte Rinne aus Asbestpappe mit Drahtnetzeinlage gelegt. Um die Wärme in der Rinne zusammenzuhalten, dienen Deckkacheln, wie sie beim Glaserschen Ofen benutzt werden. Die Rinne dient zur Aufnahme von Tiegeln, kleinen Schalen usw. *B.*

S. R. Trotman und J. E. Hackford. Eine elektrische Heizvorrichtung für Laboratorien[2]). — Dieselbe besteht aus einer nicht mehr hell leuchtenden Glühlampe, die von einem Asbestmantel umgeben ist. Die Lampe soll genügen für Fettextraktionen, Destillationen von A., Ä. usw. *B.*

J. Braun. Die beim Schmelzen von Glas mittels Elektroden und beim Heizen mit kleinstückigen Leitern (Kryptol) gemachten Erfahrungen[3]). — Nach einer mit vielen Figuren versehenen kritischen Übersicht über die gesamten Patente und Verfahren der Glasfabrikation mittels Elektrizität beschreibt Vf. eigene Versuche mit mehreren übereinander liegenden Schmelztiegeln. Mit 55 und 110 Volt und Dochtkohlen als Elektroden wird ein Lichtbogen erzeugt, der durch ein magnetisches Feld auf das Glas hin abgelenkt wird. Die Kohlen werden leicht korrodiert und färben die Masse. Um das zu verhindern, muß das Brennen recht ruhig verlaufen, der Abfluß und die Zufuhr des Glases muß sorgfältig kontrolliert werden. Die Heizgase werden zum Vorwärmen benutzt. *H. D.*

Ch. A. Keller, Paris. Elektrischer Schachtofen für metallurgische Zwecke. [D. R.-P. Nr. 147582][4]). — Bei diesem Schachtofen ist der Schmelzraum wannenartig verbreitert, und die in den Ecken angeordneten Elektroden sind so angebracht, daß sie einerseits nicht in den Ofenschacht hineinragen und so das Hinuntergleiten der im Schacht vorgewärmten Beschickung hindern, andererseits aber von außen leicht verstellt und ausgewechselt werden können. *Bsch.*

H. Wislicenus und H. Sertz. Kolonnenwasserbäder aus emailliertem Eisenblech[5]). — Hierüber wurde bereits berichtet[6]). *Tr.*

Verbesserte Laboratoriumsapparate[7]). Wasserbäder mit Sparmantel. Die Wasserbäder sind nicht auf offene Dreifüße gesetzt, sondern mit einem sog. Sparmantel umgeben, der oben zackenartige Ausschnitte hat für die Luftzirkulation. Die Heizung geschieht ver-

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 781. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 1137. — [3]) Elektrochem. Zeitschr. **11**, 144—149, 167—173. — [4]) Patentbl. **25**, 362. — [5]) Apoth.-Zeitg. **19**, 207. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 284. — [7]) Chemikerzeit. **28**, 105.

mittelst Mikro- oder Sparbrenners, für dessen Einführung ein Schlitz im Mantel vorgesehen ist. Die Wasserbäder werden von L. Hormuth in Heidelberg ausgeführt. *B.*

Zellner. Ein neues Sicherheits-Luft- und Wasserbad [1]). — Dasselbe unterscheidet sich von den gebräuchlichen dadurch, daß der Drahtnetzkorb nach oben und unten verschiebbar angeordnet ist, so daß die Flamme nach Belieben näher an das Wasserbad herangebracht oder entfernt werden kann. Als Hauptvorteil der neuen Vorrichtung wird der Umstand angegeben, daß Gefäße von beliebiger Form und Größe für dieselbe Einrichtung verwendet werden können. Der App. wird von Max Kaehler und Martini in den Handel gebracht. *B.*

Thermophorwasserbad nach Norrenberg [2]). — Die Deutsche Thermophor-Aktien-Gesellschaft in Andernach a. Rh. hat Thermophorwasserbäder konstruiert, welche, 10 Min. in heißes W. gestellt und dann, mit heißem W. gefüllt, eine Temperatur von 76° und in 2 Std. erst 6° weniger zeigen. Bei längerem Gebrauch kann der Wärmevorrat durch zeitweilige Erneuerung des heißen W. verstärkt werden. *B.*

Kenzō Sutō. Über einen Flüssigkeitsthermoregulator [3]). — Derselbe beruht auf dem Prinzip nach Ostwald und enthält an Stelle von $CaCl_2$-Lsg. Petroleum für Tempp. bis 50°. Für höhere Tempp. entsprechend höher siedende Fraktionen. Die mittleren Tagesschwankungen betragen 0,02 bis 0,04° bei 37,6° Einstellung und 0,5 bis 0,7° bei 115°. *B.*

Destillation. Extraktion. — Jan Rutten. Beschreibung eines Apparates zur Regulierung des Druckes bei der Destillation unter vermindertem Druck [4]). — Ein 2 mm weites Glasrohr ist unten zu zwei offenen Spitzen ausgezogen und oben in einem 19 mm weiten Glasrohr befestigt. Die Spitzen sind dicht über einer Schicht Quecksilber eingestellt, während das weite Glasrohr in dasselbe hineinragt. Das weite Rohr ist durch ein T-Stück in die Vakuumleitung eingeschaltet. Fällt das Vakuum, so tritt das Quecksilber aus der weiten Röhre zurück und verschließt die Spitzen mehr oder weniger, wodurch weniger Luft in dieselben eindringen kann und das Vakuum wieder ansteigt. *B.*

E. Alber. Ein neuer Vorstoß zur fraktionierten Vakuumdestillation [5]). — In einen Vorstoß ist in der unteren Hälfte ein Hahn eingesetzt. Oberhalb und unterhalb des Hahnes sind zwei Röhren mit Hähnen angeschmolzen, die zu einem T-Stück vereinigt sind, dessen drittes Ende mit der Saugpumpe in Verb. steht. Zu beziehen von der Firma Kramer, Freiburg i. B. *B.*

Waché, Locoge et Cie., Douai, Frankreich. Verfahren zur ununterbrochenen Konzentration und Destillation. D. R.-P. Nr. 144287 [6]). — Der App. zur Ausübung des Verfahrens besteht aus zwei senkrechten, in die erhitzte, der Konz. oder Dest. zu unterwerfende Fl. eintauchenden Rohren, von denen das für den Aufstieg der Fl. bestimmte Rohr mit einem Lufthahn ausgestattet ist und mit dem Oberteil eines Vakuumbehälters in Verb. steht, das andere, als Fallrohr dienende dagegen mit

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 359. — [2]) Daselbst, S. 481. — [3]) Zeitschr. physiol. Chem. **41**, 363—378. — [4]) Chem. Weekblad **1**, 635—638; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 681. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 819. — [6]) Patentbl. **25**, 324.

dem unteren Teil des Vakuumbehälters Verb. hat. Das Fallrohr ist mit einem Rückschlagventil versehen. *Bsch.*

Emm. Pozzi-Escot. Kleiner Laboratoriumsapparat für Wasserdampfdestillationen[1]). — Ein unten geschlossenes cylindrisches Gefäß ist mit einem seitlichen Ablaufrohr versehen und enthält ein seitlich angesetztes Rohr, welches bis auf den Boden des Gefäßes reicht. In das Gefäß wird die zu dest. Subst. gegeben und das Gefäß mit einem Korkstopfen in einen Kochkolben eingesetzt. Die aus dem Kochkolben sich entwickelnden Wasserdämpfe finden ihren Weg nur durch das seitlich eingesetzte Rohr des Destilliergefäßes und durch dieses. Als besonderer Vorteil des App. wird angegeben, daß die Substanz stets die Temp. des sd. W. hat und daher eine besondere Temperaturregelung und Beaufsichtigung überflüssig ist. *B.*

Angelucci. Ein Rektifikationsrohr für den Laboratoriumsgebrauch[2]). — Es besteht aus drei konzentrischen Röhren, die die Dämpfe nacheinander durchstreichen müssen, wobei sie sich allmählich abkühlen, so daß eine vollständige Trennung der Bestandteile erzielt wird. Die Gesamtkühlfläche beträgt 900 qcm. *B.*

J. Houben. Über einen neuen Dephlegmator zur fraktionierten Destillation und zur Rückflußkühlung[3]). — Der von Winssinger[4]) angegebene App. ist in einigen Teilen verändert worden; derselbe ist in Kupfer ausgeführt, so daß man in vielen Fällen mit Luftkühlung auskommt. Das Absaugerohr ist mit einem kupfernen Hohlcylinder umgeben, um eine übermäßige Erhitzung desselben zu vermeiden. Dann wurde der Kupfermantel durch einen Wasserkühlmantel ersetzt und ein in dem im Kolbenhalse befindlichen Rohre verschiebbarer Kühler angebracht. Das Mantelrohr ist aus Aluminium, der Kühler aus Messing angefertigt. Die Vorrichtung kann auch als Rückflußkühler verwandt werden; dieselbe kann von der Firma Cornelius Heinz in Aachen bezogen werden. *B.*

Anton Landsiedl. Rückflußkühler mit Außen- und Innenkühlung[5]). — Der Kühler ist vollständig aus Glas. Die Kondensationsröhre ist im Inneren des Kühlmantels erweitert und paßt sich in ihrer Form der des Kühlmantels an. Das Kühlwasser durchfließt zunächst ein spiralförmig gewundenes Kühlrohr im Innern der Kondensationsröhre und tritt dann in den äußeren Kühlmantel ein. Es soll eine außerordentlich kräftige Kühlwirkung erzielt werden. Der Kühler wird von W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien I, geliefert. *B.*

Ulrich. Neue Laboratoriumsapparate[6]). — Doppelt wirkender Allihnscher Kühler, völlig aus Glas, mit in das vom Kühlmantel umgebene Kondensationsrohr eingeschmolzenem zweiten Kühlrohr. Das Kondensationsrohr ist innen und außen von dem Kühlwasser bespült, so daß die Kühlung sehr energisch ist, und daher die Länge des Kühlers bedeutend red. werden kann. Der App. wird von der Firma Julius Brückner u. Co. in Ilmenau i. Th. ausgeführt. *B.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 932—934; Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 209. — [2]) L'industria chim. **6**, 291; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1358. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 525—527. — [4]) Ber. **16**, 2640; JB. f. 1883, S. 1657. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 598. — [6]) Daselbst, S. 598.

Henri Vigreux. Excelsiorkühler und Excelsiordestillationsaufsatz[1]). — Die Kondensationsröhre ist abwechselnd mit dicht aneinander liegenden Einstichen versehen, wodurch die Kühlfläche bedeutend vergrößert wird. Dies ermöglicht eine Verkürzung des App. Als weiterer Vorteil wird angeführt, daß kein Kondensat zurückgehalten wird. Die Destillationsaufsätze sind nach demselben Prinzip konstruiert. Die Einstiche sind abwechselnd in wagerechten und schräg nach unten gerichteten Gruppen angeordnet. Für die Vakuumdest. sind die Aufsätze mit dem Kolben verschmolzen. Die App. werden von Max Kaehler und Martini-Berlin angefertigt. *B.*

Henri Vigreux. Neuer Kühler und neuer Aufsatz für Destillationen im Vakuum oder bei normalem Druck[2]). — Es werden einige neue Verwendungsarten der bereits früher[3]) beschriebenen Kühler und Aufsätze besprochen und durch Abbildungen erläutert. *B.*

Herbert Edward Burgess. Eine bewährte Kühlerform[4]). — Dieselbe beruht auf demselben Prinzip wie die bekannten Kühler, welche mit doppelter Oberfläche wirken. Sie hat vor anderen den Vorzug, daß die innere Kühlröhre behufs Reinigung des Kühlers entfernt werden kann; ebenso die äußere Kühlröhre. Abbildungen finden sich im Original. *B.*

O. v. Czadek. Extraktionsapparat mit Quecksilberverschluß[5]). — Um die Verwendung von Kork und Glasschliff zu umgehen, hat der Vf. Kühler, Extraktionsapp. und Wägekölbchen mittels zweier Quecksilberverschlüsse verbunden. Der Kolben trägt am oberen Ende des Halses eine abstehende, nach unten geschlossene Muffe, die zur Aufnahme der Verschlußfl. dient. Das untere Ende des Extraktionsapp. ist glockenförmig erweitert und in seinen Dimensionen so gehalten, daß es zwischen den Kolbenhals und die Muffe eingeschoben werden kann. In derselben Weise wird die Verb. zwischen dem oberen Ende des Extraktionsapp. und dem Kühler hergestellt. *Dz.*

W. Bruns. Ein neues Extraktionsverfahren[6]). — Vf. beschreibt einen App., bei dem er den Wasserleitungsdruck, der im Mittel 3 bis 4 Atm. beträgt und der sogar in manchen Städten 7 bis 8 Atm. erreicht, zum Extrahieren von Substanzen verwertet. Die Firma L. v. Bremen u. Co., Hamburg, baut zwei verschiedene Ausführungen dieser patentamtlich geschützten App. *Tr.*

Andrea Sanna. Über einen neuen Extraktor[7]). — In einem schräg gestellten Kochkolben befindet sich die Substanz mit dem Extraktionsmittel. Auf den Kolben ist das umgebogene Ende eines Kühlerrohres und ein kürzeres Röhrchen mit Hahn und Schlauch aufgesetzt. Am anderen Ende des Kühlers, der in dieser Lage als Rückflußkühler dient, ist ebenfalls ein Kolben angebracht, der auch mit einem kurzen Röhrchen mit Hahn und Schlauch versehen ist. Nachdem man die Substanz mit dem Lösungsmittel zum Sieden erhitzt hat, dreht man Kühler und Vorlagekolben um 180° und bringt durch Saugen die

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 686. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1116—1119; Monit. scientif. [4] **18**, 676—677. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Chem. News **90**, 249. — [5]) Zeitschr. landw. Vers.-Wes. Österr. **7**, 443—444. — [6]) Apoth.-Zeitg. **19**, 898—901. — [7]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 224—228.

Lsg. durch den Kühler in den Vorlagekolben. Aus diesem wird dann nach Neigung des ganzen App. das Lösungsmittel in den Extraktionskolben zurückdestilliert, während die extrahierte Substanz im anderen Kolben verbleibt. Der Vorgang wird bis zur Erschöpfung der Substanz wiederholt. Der App. soll schneller arbeiten als der Soxhletsche. *B.*

A. Copalle. Extraktionsapparat [1]). — Ein längliches, oben ausgebauchtes Glasgefäß ist am oberen Ende mit einem Hals versehen, auf den ein Kühler aufgesetzt werden kann, und endigt am unteren Ende in einer Röhre, die in den Hals eines Kochkolbens eingeführt werden kann. In das Glasgefäß wird eine Porzellanplatte mit 2 Löchern und in eines der letzteren ein kurzer, gerader Vorstoß oder ein Filterrohr gebracht zur Aufnahme eines Filters oder eines Goochtiegels mit der zu extrahierenden Substanz. *B.*

C. E. Julius Lohmann. Extraktionsapparat für große Mengen Pflanzenpulver [2]). — Derselbe ist für $1^1/_2$ l Extraktionsfl. berechnet und besteht aus einem geräumigen cylindrischen Gefäß, das nach unten in einer Glasröhre mit zwischengesetztem Hahn endigt. An den Hahn ist im Innern der Röhre ein Tropfrohr angeschmolzen; außerdem ist seitlich an die Röhre ein anderes angesetzt, welches mit dem oberen Teil des Extraktionsgefäßes in Verb. steht. Der App. wird auf einen Kochkolben aufgesetzt und trägt einen Rückflußkühler. Man reguliert mit Hilfe des Hahnes so, daß genau so viel Extraktionsfl. in den Kolben zurückfließt, wie abdest. Der App. wird von der Firma Haak in Jena angefertigt. *B.*

A. Hesse. Neue Laboratoriumsapparate [3]). — Neue Extraktionsröhren. Dieselben unterscheiden sich von den gebräuchlichen Soxhletschen Extraktionsröhren dadurch, daß das sonst außen angeschmolzene Heberrohr mittels Korkstopfen inwendig im unteren Hals des Mantels befestigt ist und so nach Bedarf ausgewechselt werden kann. Der Kork wird, wenn nötig, mit Chromgelatine gedichtet. Der ganze App. sowie die einzelnen Teile werden von Max Kaehler und Martini angefertigt. *B.*

Erich Baum. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen mit Chloroform [4]). — In einen längeren Vorstoß ist ein 3 cm weites Extraktionsrohr eingesetzt, an dessen unteres Ende ein nach oben gebogenes Röhrchen von der ungefähren Weite des Heberrohres am Soxhletapp. angeschmolzen ist, und das etwa $^1/_3$ der Länge des Extraktionsrohres hat. Der Vorstoß wird mit seiner Rohrverjüngung mit dem das Extraktionsmittel enthaltenden Kolben, im oberen Tl. mit einem Rückflußkühler verbunden. Das Extraktionsrohr beschickt man zunächst mit etwas Chlf. und überschichtet dieses dann mit der zu extrahierenden Fl. Der App. ist von Rob. Muencke-Berlin zu beziehen. *Tr.*

Arturo Pellizza. Apparat zur kontinuierlichen Extraktion von Lösungen [5]). — Der App. ist dem Soxhletschen ähnlich. Die Zuführung des dampfförmigen Extraktionsmittels geschieht durch das auswendig angeschmolzene Heberrohr des letzteren; der Rückfluß durch

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 161. — [2]) Pharm. Weekblad **41**, 1007—1008; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1529. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 18. — [4]) Apoth.-Zeitg. **19**, 1002. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 186.

ein im Inneren eingeschmolzenes gerades Rohr, welches vom oberen Tl. des Extraktionsgefäßes bis auf den Boden des Kochkolbens reicht. Um das Extraktionsgefäß ist ein Kühlmantel angeschmolzen, ebenso ist ein Kühler aufgesetzt. Der App. wird von der Firma Zambelli und Omodei in Turin ausgeführt. *B.*

Verschiedene Laboratoriumsapparate. — John S. Lumsden. Chemische Wagen [1]). — Vf. beschreibt eine Vorrichtung an chemischen Wagen, mittels deren es möglich ist, die Gewichte unter 1 g durch Reitergewichte zu ersetzen. *B.*

W. Zielstorff. Über die Verwendung der Elektrizität im Laboratoriumsbetriebe [2]). — Vf. berichtet über die Anwendung der Elektrizität zum Betriebe von Kugelmühlen, zum Heizen von Extraktionsapp., zum Antrieb von Schüttelmaschinen, zum Heizen des Rößlerofens nebst Vorwärmer, bei welchem die Schwankungen im Gase sich besonders unangenehm bemerkbar gemacht hatten. *B.*

C. Camichel. Über ein thermisches Quecksilberamperemeter [3]). — Eine dünne, mit Hg gefüllte Kapillare, die sich innerhalb eines Reservoirs eines Hg-Thermometers befindet, wird von dem zu messenden Strom durchflossen. Die Zuleitung bilden zwei größere Hg-Reservoire. Ein Strom von $^1/_{1000}$ Amp. erzeugte mit dem App. des Vf. eine Verschiebung des Thermometerfadens um zwei Teilstriche. Zur Aichung des App. konstruiert man die Kurve, die die Stromstärke i als Funktion der Thermometerangabe t gibt und die parabolisch ist ($t = k \cdot i^2$). *H. D.*

W. C. Heraeus, Hanau. Verfahren zum Zünden von Vakuumquecksilberlampen. [D. R.-P. Nr. 154263] [4]). — In einem mit dem Hauptraum der Lampe kommunizierenden, mit Hg gefüllten Behälter wird durch Erhitzen von außen Hg-Dampf erzeugt, dessen Druck die Pole der Lampe zur Berührung bringt, worauf zur Trennung der Pole der Dampfdruck durch Unterbrechung der Erhitzung und Kondensieren des Hg-Dampfes wieder beseitigt wird. *Bsch.*

B. F. E. Keeling. Ein neues Dilatometer [5]). — Die Längenausdehnung eines Drahtes (etwa $1^1/_4$ Zoll lang) bei Temperaturänderung wird auf ein Räderwerk übertragen und dadurch 1500 mal vergrößert. Mit dem letzten Rad ist ein Zeiger verbunden, der über einer kreisförmigen, empirisch geaichten Skala sich bewegt. Die Messungen sind genügend genau und beanspruchen sehr wenig Zeit. *Si.*

P. Freundler. Über eine Abänderung der Pastillenpresse [6]). — Um zu verhindern, daß der Stempel sich mit der Druckschraube dreht, wodurch die Stange des ersteren leicht zerstört wird, hat Vf. zwischen beiden einen massiven Stahlblock eingeschaltet, welcher an den Seitenhölzern der Presse geführt wird. An der Unterseite besitzt der Block eine Höhlung, in welche der Kopf des Stempels hineinpaßt. *B.*

S. Bosujakovic. Ein neues Pyknometer [7]). — Dieses unterscheidet sich von der gewöhnlichen Form dadurch, daß der Stöpsel sehr

---

[1]) Chem. News **89**, 11—12. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 1026—1028. — [3]) Compt. rend. **139**, 363—364. — [4]) Patentbl. **25**, 1600. — [5]) Chem. News **89**, 127. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 815—816. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 230.

viel länger ist und im Innern mit einem Thermometer und der Kapillarröhre versehen ist. *B.*

H. Rebenstorff. Ein Differentialaräopyknometer[1]). — Unter dem Schwimmkörper einer Aräometerspindel befindet sich angeschmolzen ein kleines Pyknometergefäß mit eingeschliffenem Glasstöpselchen und einem Häkchen am unteren Ende. Bei einer Fl., deren spez. Gew. zwischen 1,9 und 2 liegt, lassen sich die $^1/_{100}$ direkt an der Spindel ablesen. Bei geringerem spez. Gew. wird durch Anhängegewichte von 0,8, 0,4, 0,2 und 0,1 ein spez. Gew. zwischen 1,9 und 2 hergestellt und durch Rechnung das spez. Gew. der zu untersuchenden Fl. gefunden. Für Messungen bei anderer Temp. als 15° wird eine Korrektur angebracht. Die Reduktion der abgelesenen Wägung d auf den luftleeren Raum geschieht nach der Formel $d' = 0{,}9988\ d + 0{,}0012$. Der App. wird von Dr. Göckel in Berlin W. geliefert. *B.*

E. Fischer. Eine neue Pyknometerpipette[2]). — Eine horizontale Pipette, deren unterer Tl. abgeplattet ist, um sie auf die Wage aufsetzen zu können. Die Enden sind nach aufwärts abgebogen, um ein Ausfließen der abgemessenen Fl. zu verhindern. Das Gew. der leeren Pipette beträgt genau 10 g. Die Pipette ist durch die Firma Alois Kreidl-Prag zu beziehen. *B.*

Ubber. Autolysator[3]). — Derselbe besteht aus einem cylinderartigen Gefäß mit umgelegtem Rand und einem mehrfachen Kranz von Löchern, welches unten in ein enges Rohr ausläuft. Das Gefäß dient zur Aufnahme der zu lösenden Substanz und wird in einen Cylinder, der mit dem Lösungsmittel gefüllt ist, hineingehängt. Die gesättigte Lsg. sinkt in dem Rohr zu Boden, während durch die Löcher Lösungsmittel nachströmt. Der App. ist durch E. Dittmar u. Vierth, Hamburg 15, zu beziehen. *B.*

R. L. Steinlen. Neue Laboratoriumsapparate[4]). — Bunsenventil aus Glas. Das Ende eines Glasrohres ist mit zwei wenig übereinanderliegenden Einschnürungen versehen. Von außen ist in den dadurch gebildeten Hohlraum ein kurzes Glasstäbchen eingeführt, das im Inneren in einer kleinen Kugel endigt und außen ebenfalls eine kleine Kugel trägt. Der App. ist bei Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

R. L. Steinlen. Neue Laboratoriumsapparate[5]). — Reduzierflasche mit automatischem Schluß. Das oben[6]) beschriebene Bunsenventil aus Glas ist in einer etwas modifizierten Form auf den Rand eines Erlenmeyerkolbens aufgeschliffen. Der App. ist bei Franz Hugershoff in Leipzig zu beziehen. *B.*

H. Matthes. Über refraktometrisch-analytische Bestimmungsmethoden[7]). — Vf. weist auf die Bedeutung der Refraktometrie für quantitative Bestimmungen hin. Es wird die Konstruktion, Handhabung und Verwendbarkeit der sogenannten *Eintauchrefraktometer* eingehend besprochen. *Tr.*

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 889—890. — [2]) Daselbst, S. 359. — [3]) Daselbst, S. 958. — [4]) Daselbst, S. 1051. — [5]) Daselbst. — [6]) Vgl. das vorangehende Referat. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 73—84; Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 298—308.

Aage A. Meisling. Ein Polarisationskolorimeter[1]). — Der vom Vf. konstruierte App. ist in seinem Aussehen ähnlich wie ein Mikroskop und verwertet das von Duboscq in die Kolorimetrie eingeführte Prinzip der zirkularen, chromatischen Polarisation zur Herstellung der Vergleichsfarben. Ein äußeres Rohr ist an einem Stativ bei diesem App. befestigt, ein inneres Rohr läßt sich mittels Zahnrad und Trieb in dem äußeren heben und senken, während ein Unterteil sich in das äußere Rohr hineinschieben läßt. Das lange innere Rohr enthält im oberen Teile ein Nicolprisma, in einer gewissen Entfernung davon liegt auf einer Metallkapsel, die zwei Durchbohrungen hat, eine Quarzplatte. Unter der einen Durchbohrung liegt ein Polarisator. Der Teil der Quarzplatte, der zwischen zwei Polarisationsprismen liegt, nimmt hierdurch Farbe an, die teils von der Dicke der Quarzplatte, teils von der Drehung des oberen Nicols abhängig ist. Diese Drehung kann an einer mit Nonius versehenen Kreisteilung abgelesen werden. Durch die andere Durchbohrung blickt man von oben in einen Metallcylinder, der unten mit einer dünnen Glasplatte verschlossen ist und in ein Gefäß mit der zu prüfenden Fl. eintaucht, das im Unterteil des App. angebracht ist. Die Schichtenhöhe der Fl. wird seitlich an einem am App. angebrachten Maßstabe abgelesen. Vf. hat den App. hauptsächlich zur Hämoglobinbestimmung im Blute benutzt, doch läßt er sich natürlich auch zur kolorimetrischen Bestimmung anderer chemischer Stoffe verwerten. Die Beobachtungen werden in der Dunkelkammer bei künstlichem Lichte ausgeführt. *Tr.*

H. P. T. Oerum. Kolorimetrische Eisenbestimmung im Blute mit Meislings Universalkolorimeter[2]). — Vf. hat diesen App. auf seine Verwendbarkeit bei der Fe-Bestimmung im Blute geprüft. In der Arbeit wird zunächst eine Literaturübersicht über die bisher zu diesem Zwecke benutzten Verfahren gegeben, sowie die genaue Prüfung des App. beschrieben. Zur Untersuchung verwendete Vf. 50 ccm defibriniertes Menschenblut, das im Porzellantiegel vorsichtig eingedampft, verkohlt und schließlich mit 0,1 g $HKSO_4$ geschmolzen wurde, bis keine Dämpfe mehr entwichen. Die mit 4 ccm warmer 1%iger HCl behandelte weiße, feste Masse diente nun zur Prüfung und wurde die Fl. nach dem Abkühlen mit 1 ccm 3%iger $CNSNH_4$-Lsg. versetzt und geprüft. Bei einer anderen Blutportion stellte Vf. Versuche mit Berlinerblau an. Man gibt zu diesem Zwecke 3 ccm warmer $^1/_4$%iger HCl und nach dem Abkühlen 1 ccm $^1/_2$%iger $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. hinzu und liest nach 5 Minuten ab. Vf. erkannte die Methode als brauchbar. *Tr.*

Theodor William Richards und Roger Clark Wells. Das Nephelometer, ein Instrument zur Entdeckung und Bestimmung opaleszierender Niederschläge[3]). — Der App. beruht auf der Reflexion des Lichtes durch in einer Fl. suspendierte Niederschläge, deren Intensität unter sonst gleichen Bedingungen eine Funktion der Menge des Niederschlages ist. Der von Richards[4]) früher bei der Bestimmung des Atomgewichtes von Sn beschriebene App. ist dadurch verbessert,

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 137—146. — [2]) Daselbst, S. 147—159. — [3]) Amer. Chem. J. **31**, 235—243. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 253.

daß die Bilder der zu untersuchenden Fl. und der Vergleichsfl. zu einem Gesichtsfeld vereinigt sind. Einzelheiten und Abbildungen im Original. *B.*

J. König. Bestimmung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten, sowie des Gehaltes gefärbter Lösungen mittels des Diaphanometers [1]). — Die bisher von verschiedenen Forschern benutzten App. haben den Übelstand, daß bei ihrer Anwendung teilweise mit Farbfl. von bekanntem Gehalt (Normalfl.) gearbeitet werden muß, daß oft die zu untersuchende Fl. einen anderen Farbenton besitzt, als diese Normalfl., daß schließlich mit ihnen ein vorhandener Trübungsgrad überhaupt nicht bestimmt werden kann. Diese Übelstände haben den Vf. veranlaßt, die Farbentiefe sowohl wie den Trübungsgrad einer Fl. durch Messung der Lichtdurchlässigkeit derselben für weißes Licht zu bestimmen. Auf seine Anregung hat Hugo Krüß (Firma A. Krüß, Hamburg) einen neuen App., Diaphanometer genannt, konstruiert, welcher genau beschrieben wird. Die Lichtdurchlässigkeit für rotes und grünes Licht wird unter Anwendung roter und grüner Gläser bestimmt, und mit Hilfe der angeführten Tabellen wird die Lichtdurchlässigkeit für weißes Licht und eine bestimmte Flüssigkeitssäule umgerechnet. Die gleich gute Brauchbarkeit des App. für trübe Fll. wird durch geeignete Versuche nachgewiesen. Man kann mit ihm die Farbentiefe von Bier und Rotwein usw. bestimmen und kann ihn auch als Kolorimeter, z. B. zur Bestimmung von NH_3 und Fe_2O_3, benutzen. Die Handhabung des App. ist so einfach, daß selbst Laien mit ihm arbeiten können. *Tl.*

J. König und H. Krüß. Erläuterungen zur Feststellung des Trübungsgrades und der Farbentiefe von Flüssigkeiten mittels des Diaphanometers [2]). — Bei näherer Prüfung der mit dem Diaphanometer (vgl. vorst. Referat) beobachteten Ergebnisse wurde gefunden, daß die Zahlen für die Lichtdurchlässigkeit von sehr stark getrübten bzw. sehr stark gefärbten Fll. nicht im Verhältnis zum Gehalt abnehmen, als es bei verdünnteren Fll. bzw. Fll. mit geringerem Gehalt an Trübungen und Farbstoffen der Fall ist. Dies erklärt sich daraus, daß sehr verd. trübe Lsgg. auf den Lichtdurchgang fast wie klare Lsgg., sehr konz. dagegen wie eine dicke Milchglasplatte wirken; diese läßt gar kein Licht durch, sondern wird durch Beleuchtung selbstleuchtend, und zwar um so mehr, je konz. die Fl. ist. Die vorstehenden Abweichungen für trübe oder sehr stark gefärbte Fll. beeinträchtigen indessen die allgemeine Anwendbarkeit des Diaphanometers nicht wesentlich; man erhält trotzdem stets untereinander gut vergleichbare Werte, die immer noch brauchbarer sind, als die mit den bisherigen Verfahren ermittelten. *Tl.*

J. W. Brühl. Über einen Schüttel- und Rührapparat [3]). — Um zu verhindern, daß beim Arbeiten mit metallorg. Verbb. die angewandten Reagenzien sich zusammenballen oder mit festen Reaktionsprodd. konglomerieren, empfiehlt Vf. eine Rühr- und Schüttelvorrichtung, welche gestattet, die Reagenzien in äth. oder hochsiedenden Lösungsmitteln zu mischen, und sie auch während des Siedens der Lösungsmittel am

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 129—141. — [2]) Daselbst, S. 587—590. — [3]) Ber. 37, 918—924.

Rückflußkühler in diese einzutragen. Der von Desaga in Heidelberg ausgeführte App. kann zum Schütteln eines oder mehrerer Gefäße dienen und Tag und Nacht ohne Beaufsichtigung im Gange bleiben. *B.*

Eduard Kob. Rührer[1]). — An einen Glasstab ist unten ein in zwei Kammern geteiltes Rohr angesetzt, das oben und unten je zwei Öffnungen hat. Der Rührer eignet sich besonders für enghalsige Flaschen. Anfertigung und Vertrieb durch die Firma Christ. Kob u. Co. in Stützenbach, Thür. *B.*

R. Nowicki. Neue Laboratoriumsapparate[2]). — Es handelt sich zunächst um die Beschreibung eines *App. zur Arsenbestimmung*, und zwar um eine neue Destilliervorlage für die As-Destillation. Diese Vorrichtung besteht aus einem besonderen Kühlapp., der eine vollständige Kondensation des Destillates ermöglicht. Die Dest. geschieht in bekannter Weise im HCl-Strome nach vorherigem Zusatz von $FeCl_3$. Ferner beschreibt Vf. ein *Trockenfläschchen für Kohleneinwagen*, das zum Trocknen der Substanz im H- oder CO_2-Strome dient, und bei dem der Gummiverschluß durch einen besonders konstruierten eingeschliffenen Glasstöpsel ersetzt ist. Der dritte vom Vf. beschriebene App. stellt eine *Vorrichtung zur Verhinderung des Übertretens von Druckfl.* in die Verbrennungsröhren beim Entleeren der Gas-Meß- oder Sammelgefäße dar. Alle drei App. sind von Rohrbeck Nachfolger-Wien zu beziehen. *Tr.*

W. Bertram. Kochkolben mit kurzem, weitem konischem Hals und aufgeschliffenem Kühlrohr[3]). — Der Hals des Kolbens ist in das Kühlerende eingeschliffen, so daß sich auf dem Kolbenrand kein Kondenswasser ansammeln kann, welches dem Kolbeninhalt schaden möchte. Der kurze weite Hals soll das Einfüllen der Substanzen erleichtern. Zu beziehen durch C. Gerhardt, Marquarts Lager chemischer Utensilien in Bonn. *B.*

Romuald Nowicki. Neue U-Röhrenform[4]). — Die Verbindungsröhren sind +-förmig zwischen den beiden Schenkeln angebracht, welche mit Hahnstöpseln verschlossen sind. Als Vorteile werden angeführt die geringere Baulänge, die Versteifung des oberen Endes der Schenkel, ferner die Möglichkeit, das Rohr zur Wägung auf die durch das + gebildete Basis zu stellen. Der App. wird durch W. J. Rohrbeck Nachfolger-Wien geliefert. *B.*

Rickl. Einfache Spritzflasche[5]). — Vf. hat an das Rohrende des in die Flasche eintauchenden Mundstückes ein Ventil angebracht, entweder nach Art des Bunsenventiles, oder indem er von den bekannten Gummihütchen, wie man solche bei Tropfgläsern benutzt, den Boden zum Teil loslöste, wodurch eine beim Durchblasen nach außen sich öffnende Klappe erhalten wird. Um das Spritzen unterbrechen zu können, ohne den Überdruck aufzuheben, ist an dem Ausflußrohr der Spritzflasche ein Quetschhahn eingeschaltet. *Tr.*

Spritzflasche „Lungenschoner" nach Meyer[6]). — In dem Blasrohr und dem Spritzrohr einer gewöhnlichen Spritzflasche ist je ein Rück-

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 665. — [2]) Stahl **24**, 771—772. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 62. — [4]) Daselbst, S. 622; Österr. Chemikerzeit. **7**, 295. — [5]) Pharm. Zeitg. **49**, 556. — [6]) Chemikerzeit. **28**, 481.

schlagventil angebracht, deren Wirkung leicht ersichtlich ist. Die Spritzflasche wird von der Firma Ströhlein und Co. in Düsseldorf hergestellt. *B.*

A. Wilhelmy. Spritzflasche „Lungenschoner" [1]). — Die an der Spritzflasche „Lungenschoner" nach Meyer [2]) angebrachten Ventile sind durch ein Stückchen Kautschukschlauch ersetzt, welches über das Blasrohr gezogen wird. Durch Zusammendrücken desselben wird ebenfalls durch den Überdruck in der Saugflasche ein gleichmäßiger Strahl erzielt und das Zurücksteigen eines Gases oder von Wasserdampf vermieden. *B.*

Rudolf L. Steinlen. Neue Laboratoriumsapparate [3]). Spritzflasche mit automatischen Luft- und Sicherheitsventilen. — Das untere Ende der Spritzröhre, sowie die Ausflußröhre und das untere Ende der Blaseröhre sind mit Rückschlagventilen versehen, wodurch ein kontinuierlicher Wasserstrahl erzeugt werden kann, ohne daß beständig geblasen wird. *B.*

Th. Knösel. Spritzflasche [4]). — Dieselbe unterscheidet sich von ähnlichen dadurch, daß das Blasrohr am inneren Ende ein Bunsenventil trägt; außerdem ist durch den Stopfen ein drittes kurzes Rohr eingeführt, um den Überdruck im Inneren der Flasche nach Belieben entweichen zu lassen. *B.*

Eduard Kob. Spritzröhren [5]). — Die beiden Röhren der Spritzflasche sind zu einer einzigen mit Scheidewand vereinigt. Die eine Hälfte ist nach außen in einem Blasrohr fortgesetzt und hat unter dem Stopfen eine Öffnung. An die andere Hälfte ist nach außen das Ausströmungsrohr angesetzt. Die Röhren werden von Christ. Kob u. Co.-Stützenbach, Thür. ausgeführt. *B.*

Arnold Politzer. Verbesserte Laboratoriumsapparate [6]). — *Ein neuer Schnellfiltrier-Trichter.* Das vorgeschlagene Modell, eine Kombination bekannter Vorteile, beschleunigt das Filtrieren und verringert die Menge der Waschfl. — *Ein neuer Aufsatz für Gärkolben.* Bei demselben ist eine Sicherheitskammer angebracht, welche ein Zurücksteigen der vorgeschlagenen, konz. H_2SO_4 in den Kolben verhindert. *Dz.*

G. Giemsa. Ein neuer und einfacher Schnellfiltrierapparat [7]). — Statt der Rippentrichter verwendet Vf. Glasstäbchen, die in einen glatten Glastrichter eingehängt werden. Sie erlauben die Filtration siedend heißer Fll., durch welche die starkwandigen Rippentrichter leicht zerspringen, können leicht gereinigt werden, haben ein geringeres Gewicht, sind billiger und filtrieren schneller als Rippentrichter. Die Stäbchen werden von Paul Altmann, Berlin NW. in den Handel gebracht. *B.*

Verbesserte Laboratoriumsapparate [8]). — *Heißwassertrichter* (Stuttgarter Modell nach Hell). Die Verbesserung besteht darin, daß an dem Trichter 2 wagerechte Füße angebracht sind; als dritter Fuß dient der Heizstutzen. Man kann diese Trichter auf Dreifüße, Kochringe, an Stativen usw. aufsetzen und ein beliebig großes Gefäß unterstellen. Der

[1]) Chemikerzeit. 28, 648. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Chemikerzeit. 28, 753. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1725. — [5]) Chemikerzeit. 28, 687. — [6]) Österr. Chemikerzeit. 7, 81—82. — [7]) Chemikerzeit. 28, 753. — [8]) Daselbst, S. 106.

App. wird von L. Hormuth in Heidelberg in allen Größen und Metallen ausgeführt. *B.*

W. Pip. Neue Laboratoriumsapparate [1]). — *Trichter für Filtration unter Luftabschluß.* Der breite Rand des Trichters verengt sich nach oben wieder zu einem Tubus, der weit genug ist, daß ein Filter bequem eingeführt werden kann. Der Tubus ist durch einen Stopfen mit Scheidetrichter verschlossen. Der Trichter ist von Max Kaehler und Martini in Berlin W. zu beziehen. *B.*

W. Pip. Neue Laboratoriumsapparate [2]). — *Eine neue Dichtung zwischen Trichter und Flasche bei Vakuumfiltrationen.* Auf die Saugflasche wird eine kreisrunde, durchbohrte Platte aus dickem, bestem Gummi gelegt und durch diese der Trichter lose hindurchgesteckt. Durch das Vakuum wird Gummiplatte und Trichter auf der Flasche festgesaugt. Gummiplatte und der fertige App. sind durch Max Kaehler und Martini zu beziehen. *B.*

R. L. Steinlen. Trichter für Filtration unter Luftabschluß [3]). — Zu der Mitteilung von W. Pip über denselben Gegenstand bemerkt Vf., daß bereits 1893 ein derartiger Trichter nach Riouffe in E. Jungfleischs Manipulations de Chimie abgebildet ist. *B.*

Felix Reis. Abdichtung zwischen Trichter und Flasche bei Vakuumfiltrationen [4]). — Zu der gleichnamigen Mitteilung von W. Pip [5]) bemerkt Vf., daß im Laboratorium von Erlenmeyer-Kreutz, Straßburg, Gummikappen, wie sie zum Verschluß von Eisbeuteln dienen, durchbohrt und über die Saugflasche gestülpt werden, in welche Goochtiegel und Trichter eingesetzt werden. *B.*

C. Glatzel. Saug- und Filtrierapparat mit in den konischen Flaschenhals eingeschliffenem Siebtrichter [6]). — Die Saugflasche ist oben konisch erweitert; in dieselbe ist ein Trichter ohne Rohr eingeschliffen. Der Trichter ist am unteren Ende mehrfach durchbohrt. Es wird dadurch eine größere Durchlaßfläche für das Filtrat und daher rascheres Filtrieren bei geringem Unterdruck erzielt. Es wird das Zerreißen des Filters vermieden und nicht beim Filtrieren von Niederschlägen die einzige Durchlaßstelle an der Filterspitze verstopft. Der App. ist für $^1/_2$ und 1 l Inhalt von der Firma A. Eberhard vorm. R. Vippe in Berlin zu beziehen. *B.*

Gotthard Bulnheim. Über Filter [7]). — Vf. weist darauf hin, wie man Risse an Filtern durch Bestreichen mit Kollodium ausbessern kann. Auch läßt sich durch Eintauchen in Kollodium das Filter an seiner Spitze härten. Die getränkten Stellen sind allerdings für Fll. undurchlässig. Durch ein Schema, sowie eine Formel zeigt Vf. ferner, wie man Filtrierpapier zur Filterbereitung am vorteilhaftesten ausnutzen kann. *Tr.*

G. Gliovici. Filtrierstativ [8]). — Um ein Stativ sind 6 senkrechte Stäbchen angeordnet, an welchen sich die Trichterhalter hoch und niedrig stellen und seitwärts drehen lassen. Infolge ihrer eigentümlichen Form haften die Trichterhalter ohne Schrauben in jeder Stellung

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 818. — [2]) Daselbst, S. 818. — [3]) Daselbst, S. 852. — [4]) Daselbst, S. 852. — [5]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [6]) Chemikerzeit. 28, 214. — [7]) Apoth.-Zeitg. 19, 952. — [8]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 508.

an den Stäbchen. Der App. läßt sich leicht auseinandernehmen. Der Fuß ist mit matter Milchglasplatte versehen. Figuren siehe im Original. Zu beziehen bei Dr. Rob. Muenke, Berlin NW., Luisenstraße 58. *B.*

G. Siebert. Über die Haltbarkeit von Platintiegeln [1]). — Die Zerstörung von Platintiegeln, die besonders bei Phosphorsäurebestimmungen am häufigsten eintritt, hat ihren Grund allein in der Beschaffenheit des zu den Tiegeln verarbeiteten Platins. Durch besondere Vorsichtsmaßregeln bei der Verarbeitung gelingt es, brauchbare und widerstandsfähige Pt-Tiegel herzustellen. *B.*

Ein neuer Schmelztiegel [2]). — Zum Abtreiben des Pb sind neuerdings an Stelle der früher üblichen Knochenaschetiegel Magnesiatiegel benutzt worden. Um ein Durchsickern durch den Boden eines solchen Tiegels und eine damit in Verb. stehende Korrosion der Muffel zu vermeiden, ist der Tiegel am Boden ausgehöhlt, so daß nur der Bodenrand mit der Muffel in Berührung bleibt. *Tr.*

Max Buchner. Über eine neue keramische Masse [3]). — Vf. bespricht die Versuche, welche seitens der deutschen Steinzeugwarenfabrik Friedrichsfeld zur Herstellung feuer- und säurebeständiger Gefäße für die Technik aus dem von Hans Goldschmidt bei den höchsten Temperaturen als Abfallprod. erzeugten Korund gemacht werden. Dieser teilt, mit Ton oder Kaolin gemischt, seine Eigenschaften dem Gemenge mit und liefert damit vollständig homogene Massen. *B.*

Samuel S. Sadtler. Über Kitte [4]). — Es werden die in der Technik gebräuchlichen Kitte, sowie deren Herstellung besprochen. *B.*

Vorlesungsversuche.

Emil Fischer. Verwendung von Quarzgefäßen für Vorlesungsversuche [5]). — Vf. empfiehlt Quarzgefäße an Stelle der Platinapp., da sie bei gleicher Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur und raschen Wechsel derselben den großen Vorteil der Durchsichtigkeit besitzen. Um die Bildung von H_2O aus den Elementen zu zeigen, benutzt Vf. ein Kölbchen aus Quarz nach Art der Destillierkolben; in dasselbe führen 2 Porzellanröhren als Gaszuleitungen. Das Ablaufrohr ist mit einem Luftkühler verbunden. In demselben App. läßt sich auch die Umkehrung der Flamme zeigen, indem bei ungleicher Länge der Einleitungsröhren und richtiger Regulierung der Gaszufuhr die Flamme bald an der einen, bald an der anderen Röhre brennt. Der gleiche App. kann auch zur Demonstration der Zersetzung von HNO_3 durch Wärme dienen. Die App. werden von W. C. Heraeus in Hanau angefertigt [6]). Der Preis beträgt kaum $^1/_{10}$ des Platinapp. *B.*

Frank B. Kenrick. Ein mechanisches Modell zur Illustration der Gasgesetze [7]). — Vf. hat einen nicht ganz einfachen App. konstruiert, den man sich jedoch bei einigem mechanischen Geschick selbst

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 869. — [2]) Chem. News **89**, 304. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 985—988. — [4]) J. Frankl. Inst. **157**, 355—363. — [5]) Ber. **37**, 4603—4605. — [6]) Vgl. JB. f. 1903, S. 288. — [7]) J. physic. Chemistry **8**, 351—356.

herstellen kann, und der den Studierenden anregen soll, sich von den Gasgesetzen, Carnots Kreisprozeß, der Entropiefunktion usw. konkrete Vorstellungen zu verschaffen. *Si.*

H. Erdmann. Einige neue Vorlesungsversuche[1]). — Vf. stellt flüss. O_3 dar, indem er reinen O aus K_2CrO_4 und H_2O_2 im Kippschen App. entwickelt, ihn durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5 trocknet, in einem Siemensschen Rohr ozonisiert und in ein weithalsiges, dünnwandiges cylindrisches Gefäß leitet, das in einem vierwandigen Weinholdschen Vakuumgefäß durch flüssige Luft gekühlt wird. Er erhält so eine etwa 10%ige O_3-Lsg. in O. Mit dieser Lsg. wird die Farbe des reinen O_3 gezeigt, die Oxydation von Ag, die Reaktionsfähigkeit gegen organische Stoffe. Zur Darst. von festem N wird aus einem mit reinem N gefüllten Gasometer der N durch 2 mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 beschickte Waschflaschen und eine Einleitungsröhre auf den Boden eines langhalsigen cylindrischen Kondensationsgefäßes geleitet, welches durch einen vierwandigen Vakuumcylinder gekühlt wird. Die Einleitungsröhre *A* und das obere Ende des Kondensationsgefäßes *B* ist durch je einen Glashahn geschlossen. Wird Hahn *B* geschlossen und das Vakuumgefäß mit der Luftpumpe verbunden, so sinkt die Temperatur auf — $195^1/_2{}^0$, und der N strömt ziemlich schnell durch die Waschflaschen in den Kondensationscylinder, wo sich bald der durch eine Projektionslampe sichtbar zu machende flüssige N ansammelt. Wird dann die Gaszuführung durch Hahn *A* geschlossen und das Kondensationsgefäß durch Hahn *B* evakuiert, so gerät der flüssige N bald ins Sieden, die Temperatur fällt auf — 211°, und der Rest des flüssigen N erstarrt zu einer weißen Kristallmasse. Auch dieser Vorgang kann durch eine Projektionslampe deutlich sichtbar gemacht werden. *B.*

Lehmann. Apparat zur Demonstration des chemischen Gleichgewichts[2]). — Da die Wirkungsweise des App. ohne Abbildung nicht wohl erläutert werden kann, so sei auf das Original verwiesen. *B.*

F. Dupré. Charakteristische Versuche zur Veranschaulichung des Verhaltens und der Wirkungsweise der Ionen[3]). — Es werden die Rkk. zwischen K_2CrO_4 und $BaCl_2$ in schwacher HCl-Lsg. bei Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ beschrieben. Ferner von $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,CNS' = Fe(CNS)_3$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,C_2H_3O_2' = Fe(C_2H_3O_2)_3$. Beim Kochen von NaCl-Lsg. mit $CuSO_4$ entsteht eine grüne Lsg. von wenig dissoziiertem $CuCl_2$. Neubildung von Ionen tritt ein bei Rk. von NH_3 auf $Cu^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$. Die Färbung von $CuCl_2$ in H_2O-freiem Zustande, von demselben $+ 2H_2O$, in konz. wäss. Lsg. und in verd. Lsg. ist vom Dissoziationsgrad des Salzes abhängig. Ebenso verhält sich $CoCl_2$. Die Rk. von $C_2H_4O_2$ auf $Na_2S_2O_3$ mit oder ohne Ggw. von $NaC_2H_3O_2$ läßt sich analog erklären. Ebenso die Färbung einer Lsg. von $CuCl_2$ in konz. HCl. *B.*

Hans Rupe. Ein Vorlesungsversuch[4]). — Um zu zeigen, daß das Brennen der Gase eine relative Erscheinung und speziell Cl in dem Dampfe einer organischen Verb. brennen kann, füllt Vf. in einen starkwandigen Glascylinder von 25 cm Höhe 2 bis 3 Finger hoch Äther und stellt den Cylinder in heißes Wasser. Durch eine Glasröhre von 2 bis

---

[1]) Ber. 37, 4739—4744. — [2]) Chemikerzeit. 28, 1105. — [3]) Daselbst, S. 186. — [4]) Daselbst, S. 86.

3 mm lichter Weite wird Cl bis einige Centimeter hoch über die Ätherschicht geleitet. Je wärmer das Gefäß, um so leichter entzündet sich das Cl und brennt mit orangeroter Farbe, solange noch Ätherdampf vorhanden ist. Aus dem Cylinder entweicht eine dicke Rußwolke, vermischt mit HCl-Dampf. *B.*

Nic. Teclu. Zur Kennzeichnung der Flamme[1]). — Um den Druck der Flammenatmosphäre zu veranschaulichen, leitet Vf. in eine dreihalsige Woolfsche Flasche durch den mittleren Tubus einen Strom von Leuchtgas. Die beiden anderen Tubuli sind mit dicht übereinander verschiebbaren Doppelröhren versehen. Die beweglichen Röhren tragen Kappen mit Öffnungen von 10 mm Weite. Bei gleichen Druckverhältnissen und gleicher Ausströmungsöffnung brennen die Flammen auch bei verschiedener Höhe der Röhren gleich hoch. Ist der Gaszufluß gehemmt, so brennen die Flammen nur bei gleicher Länge der Röhren gleich hoch, sonst auf der längeren Röhre größer. Bei vollständiger Hemmung der Gaszufuhr brennt die Flamme auf der längeren Röhre länger, während die andere erlischt. Unter sonst gleichen Bedingungen erlöschen beide Flammen bei gleich langen Röhren. Diese Gleichgewichtslage des strömenden Gases ist außerordentlich empfindlich und zeigt noch 0,000000 01 mm Atmosphärendruck an. Der App. wird von W. J. Rohrbeck Nachf. in Wien angefertigt. *B.*

Nic. Teclu. Zur Darstellung des Knallgases[2]). — Der App. besteht aus einem unten geschlossenen Glascylinder, der über dem Boden 2 nach innen reichende Hahnröhren enthält zur Verb. mit einer Niveauflasche und zur Füllung mit Gas. Der Cylinder trägt eine Einteilung und endigt oben in einem Glashahn mit Gasableitungsröhre. Der App. wird von W. J. Rohrbeck Nachf. in Wien angefertigt. *B.*

Nic. Teclu. Über die Elektrolyse des Wassers[3]). — Zum Nachweis von H, O und Ozon in der Vorlesung dient ein App. aus 3 vertikalen, nebeneinander angeordneten Cylindern von 20 mm Weite, die nach oben und unten durch engere Röhren fortgesetzt sind. Die oberen Enden sind durch Glashähne verschlossen, die unteren kommunizieren untereinander und mit einem Niveaugefäß und enthalten die Elektroden. Der App. wird von W. J. Rohrbeck Nachf. in Wien ausgeführt. *B.*

J. L. Beeson. Ein einfacher und billiger Apparat zur Elektrolyse des Wassers[4]). — Der App. besteht aus einem U-förmigen Rohr von etwa $^3/_4$ Zoll Durchmesser, welches an seiner Biegung ein Ansatzrohr von gleichem Durchmesser und gegen 4 Zoll Länge besitzt. Jeder Arm des U-Rohres ist oben zugeschmolzen, in 16 ccm eingeteilt und hat am unteren Ende eine Platinelektrode eingeschmolzen. Der App. eignet sich gut als Vorlesungsapp. *Tl.*

J. J. D. Hinds. Apparat zur Bestimmung des Wasserstoffäquivalents von Metallen[5]). — Vf. beschreibt einen App. zur Bestimmung des Wasserstoffäquivalents des Zn. Derselbe wird von Eimer und Amend in New York angefertigt. *B.*

---

[1]) J. pr. Chem. [2] **69**, 359—361. — [2]) Daselbst, S. 362—364. — [3]) Daselbst, S. 364—365. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 324. — [5]) Daselbst, S. 875—876.

J. Habermann. Ein Vorlesungsexperiment zur Demonstration der Abscheidung von Schwefel bei der unvollständigen Verbrennung von Schwefelwasserstoff[1]). — Die Bildung vulkanischen Schwefels verläuft nach Vf. ebensowohl nach der Gleichung $2H_2S + O_2 = 2H_2O + S_2$, als nach der Gleichung $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_3$. Der Vorgang läßt sich als Vorlesungsversuch mit demselben App. demonstrieren, mit welchem Vf. die Umkehrung der Flamme zeigt[2]). *B.*

H. Rebenstorff. Vorrichtung zum Austrocknen von Flaschen[3]). — Vf. füllt eine V-Röhre, deren einer Schenkel zu einer Kapillaren ausgezogen und nach unten umgebogen ist, und deren anderer Schenkel zu einem Trichter erweitert ist, mit roher konz. H_2SO_4. Die Säure fließt aus der Kapillaren an der U-Röhre herunter in ein untergestelltes Gefäß, indem sie hierbei die Luft trocknet. Der Versuch kann auch als Vorlesungsexperiment dienen, um die Hygroskopizität der H_2SO_4 zu zeigen. *B.*

A. Stroman. Ein Absorptionsversuch mit Ammoniak[4]). — In einen Kolben schichtet man gepulvertes NH_4Cl und gepulverten CaO und verschließt durch einen Stopfen mit Sicherheitstrichterröhre und Gasableitungsröhre. Letztere führt in einen Trockenturm mit CaO und von dort bis auf den Boden eines dünnwandigen Kölbchens. In dem Kölbchen endigt eine zweite Röhre, deren anderes Ende in eine Schale mit Wasser taucht. Ist die NH_3-Entw. beendet und das dünnwandige Kölbchen mit dem Gase gefüllt, so wird die Gaszufuhr abgesperrt. Sobald ein wenig Wasser in das Kölbchen zurückgestiegen ist, erfolgt so plötzliche Absorption des Gases, daß der Atmosphärendruck das Kölbchen zertrümmert. *B.*

O. Ohmann. Zur Selbstentzündung des gelösten Phosphors[5]). — Vf. empfiehlt, die CS_2-Lsg. des P auf ausgeglühtes Asbestpapier zu gießen, statt auf Fließpapier, dessen Rauchentw. beim Verbrennen die eigenartige Flamme des verbrennenden P stört. *B.*

Metalloide.

Wasserstoff. Sauerstoff.

S. S. Mereshkowsky. Ein Apparat zum Erhalten von Wasserstoffgas auf elektrolytischem Wege mit automatischer Regulierung des Druckes des ausströmenden Gases[6]). — Der Zweck des App. wird dadurch erreicht, daß das Reservoir mit dem angesäuerten W. beweglich mit dem App. verbunden ist und automatisch funktioniert. Der App. arbeitet nur bei konstantem Strom. *Tl.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 101—106. — [2]) JB. f. 1892, S. 493. — [3]) Zeitschr. phys.-chem. Unterr. **17**, 159—160; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 629. — [4]) Zeitschr. phys.-chem. Unterr. **17**, 292; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1188. — [5]) Zeitschr. phys.-chem. Unterr. **16**, 352; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 634. — [6]) Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. **11**, II, 786—800; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1313.

G. N. St. Schmidt. Über den Einfluß der Temperatur und des Druckes auf die Absorption und Diffusion des Wasserstoffs durch Palladium [1]). — Die in besonderer Anordnung ausgeführten Versuche, bei welchen die Messung der Temperatur mittels eines Thermoelements geschah, und zu denen elektrolytisch entwickelter und mit P_2O_5 sorgfältigst getrockneter H verwendet wurde, ergaben folgende Resultate: Die Absorption des H durch Pd verläuft oberhalb 140° analog den meisten anderen Absorptionserscheinungen; sie nimmt mit dem Druck zu und mit der Temperatur ab. Die Diffusion nimmt mit der Temperatur und dem Druck zu, mit der ersteren wahrscheinlich quadratisch, mit dem letzteren linear. Die Versuche wurden von 300 bis 140° ausgedehnt, unterhalb 140° finden Unregelmäßigkeiten statt, und die obigen Resultate gelten nicht. Da Diffusion nach der Absorption und diese erst wieder nach der Adsorption erfolgt, Adsorption aber nur zwischen Körpern eintritt, welche eine gewisse Affinität zueinander haben, so besteht eine solche zwischen H und Pd unter 140° anscheinend nicht, sondern tritt erst bei höherer Temperatur auf und mit ihr Adsorption. *Tl.*

Morris W. Travers. Mitteilung über die Bildung von festen Körpern bei niederen Temperaturen, besonders mit Rücksicht auf festen Wasserstoff [2]). — Beim Abkühlen von Fll. mit tiefem Smp. kann man, je nach der Geschwindigkeit der Abkühlung, verschiedenartige Prodd. erhalten. Bei langsamem Abkühlen erhält man einen kristallinischen festen Körper, und die ganze Masse erstarrt schnell; bei schneller Abkühlung entsteht eine harte glasige Substanz, die eigentlich eine Fl. von großer Zähigkeit darstellt und pseudofest genannt werden möge. In dieser Hinsicht hat der Vf. in einem besonders konstruierten App. das Verhalten des H untersucht, indem er diesen unter beständiger Durchrührung im Vakuum sieden ließ und ihn so zur Erstarrung brachte. Beim Sieden des H sank die Temperatur, doch schien die Fl. nicht zäher zu werden; es bildeten sich Häutchen einer farblosen glasigen Substanz auf der Oberfläche, welche bald das ganze Gefäß anfüllten, ohne irgendwie beträchtliche Zähigkeitszunahme des noch fl. Teiles, und endlich wurde die Masse pastenartig homogen. Der feste Körper verdampft sehr schnell, nach 10 Min. war nur noch ein 3 cm langer Cylinder von 2,5 cm Durchmesser übrig, der das Aussehen eines teilweise getauten Eisblättchens hatte und aus durchsichtigen Körnern bestand. Obwohl Kristalle direkt nicht beobachtet werden konnten, so hält der Vf. den festen H doch für eine kristallinische und nicht pseudofeste Substanz. *Tl.*

Pio Lami. Über das Kaliumpercarbonat, seine Reinigung und Art der Anwendung, um Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxyd zu erhalten [3]). — Vf. beschreibt die elektrolytische Darst. des *Kaliumpercarbonats*, $K_2C_2O_6$, welches oft von $KHCO_3$ verunreinigt ist, seine Eigenschaften und Zerss. Die Bestimmung desselben beruht in der Ermittelung des aus ihm entwickelten H_2O_2. *Tl.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] **13**, 747—769. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 223—226; Lond. R. Soc. Proc. **73**, 181—183. — [3]) Boll. chim. farm. **43**, 269—273; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 13.

Ernest A. Le Sueur. Notiz über die fraktionierte Kondensation von Luft in Hinsicht auf die kommerzielle Produktion von Sauerstoff [1]). — Auf den Anschauungen Dewars, daß bei partieller Verflüssigung einer bestimmten Menge *Luft* sich in den einzelnen Stadien Fll. von der Zus. der Luft kondensieren und daß zur Erreichung einer möglichst O-reichen Fl. und auch Gases es nötig sei, die Luft erst zu verflüssigen und sie danach fraktioniert zu destillieren, ist das Lindesche Verfahren begründet, nach welchem die Darst. einer bedeutend O-reicheren Luft gelingt. Wenn dies Verfahren bisher noch das billigste ist, so verbraucht es doch zu viel Kraft, da Drucke von 100 und 200 atm. erzeugt werden müssen. Der Vf. beweist nun, daß Dewars Anschauungen nicht zutreffen, sondern daß vielmehr Luft, die unter verhältnismäßig geringen Drucken partiell verflüssigt wurde, reicher an O ist, als es ihrer ursprünglichen Zus. entspricht, und will nun durch Ausnutzung der Kraft des Gasdruckes, welche bei der Ausdehnung des Gases frei wird, was schon W. Siemens vergeblich versucht hat, eine Verbilligung erzielen. Aus der Erwägung, daß zur Entw. von Kraft aus einem gepreßten Gase dies nicht fl., sondern noch gasförmig sein müsse, daß zur Darst. von O umgekehrt die Luft zunächst verflüssigt werden müsse, schafft der Vf. ein Verfahren, nach welchem er Luft partiell verflüssigt und daraus den O gewinnt, während der Gasrückstand als Kraftquelle zur Treibung eines Motors verwendet wird. *Tl.*

Ernst Erdmann und Fred Bedford. Über Reindarstellung und Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs [2]). — Versuche zur Reindarst. von fl. O aus $KClO_3$ und darauf folgende Abkühlung, sowie durch Fraktionieren von fl. Luft schlugen fehl, weil fl. O lebhaft N absorbiert, und es gelang nur, ein 96%iges Produkt zu erhalten. Die Vff. entwickelten jetzt O nach dem Verfahren von Blau [3]) aus $K_2Cr_2O_7$ mittels H_2O_2, welches durch H_2SO_4 angesäuert war. Das Gas wurde durch H_2SO_4 und P_2O_5 sorgfältigst getrocknet und mittels fl. Luft kondensiert. Die Apparatur muß durch Luftdichtigkeit nach mehrmaligem Evakuieren und Ausspülen mit reinem O für die Abhaltung jeder Spur von N bürgen. Der O wird beim Einleiten in das gekühlte Gefäß fast augenblicklich verflüssigt. Selbst bei starkem O-Strom tritt kein Gas aus dem am Ende des App. in Hg eintauchenden Glasrohr, vielmehr steigt darin das Hg bis zu einer Höhe von 520 mm bei 751 mm äußerem Luftdruck. Die Tension des fl. O bei — 192,5°, der Temperatur der kühlenden fl. Luft, beträgt demnach 231 mm. Auf diese Art gelingt es leicht, 170 g fl. O in 1 Stunde darzustellen, und der Verbrauch an fl. Luft ist nur gering. Zur Analyse wurde der O vergast und in einem mit destilliertem W. beschickten Gasometer aufgefangen. Als Absorptionsmittel diente alkalische Ferrotartratlsg. [4]) in der Bunteschen Bürette. Die Vff. erhielten Präparate von 99,7 bis 99,9 Proz. O von konstantem Sdp. von — 181,8°, der mit einem Widerstandsthermometer bestimmt und mit 2 Pentanthermometern kontrolliert wurde. — Der fl. O absorbiert lebhaft N. Beim Einleiten von N in auf — 190,5° ge-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 350—351. — [2]) Ber. **37**, 1184—1193. — [3]) Monatsh. Chem. **13**, 281. — [4]) De Koningk, Zeitschr. angew. Chem. 1890, S. 727; JB. f. 1890, S. 2382.

kühlten reinen fl. O wird ersterer sofort absorbiert, und es gelang den Vff., in fl. O das 380fache seines Vol. oder 42 Proz. seines Gewichts an N zu lösen, wobei sich der Sdp. der Mischung auf — 188,8° erniedrigt. Diese eminente Fähigkeit des fl. O zur Absorption von N erklärt die ersten Mißerfolge und die Differenzen in den Siedepunktsangaben anderer Forscher von — 181,2 bis — 186°. *Tl.*

Ernst Erdmann. Über die Zusammensetzung und Temperatur der flüssigen Luft[1]). — Wird reines Sauerstoffgas unter konstantem Atmosphärendruck abgekühlt, so verflüssigt es sich von — 182° ab, da bei dieser Temperatur die Tension des fl. O dem Atmosphärendruck gleich ist. Ist der O mit einem indifferenten Gase verd., z. B. mit H, so tritt seine Verflüssigung erst unterhalb seines Sdp. ein, dann, wenn nämlich die Tension des fl. O niedriger wird als der Partialdruck, den das Sauerstoffgas in dem Gasgemisch ausübt. Dies wurde an einem Gasgemisch aus 49 Proz. O und 51 Proz. H bestätigt gefunden; der Verflüssigungspunkt lag bei — 189,3° bei einem Druck von 790 mm. Der Partialdruck des O betrug hierbei 387 mm, woraus sich in guter Übereinstimmung nach der Tabelle von Baly[2]) die Temperatur von — 188,35° berechnet. Analoges gilt für Luft, wo bei einem normalen Partialdruck des O von 158,8 mm nach der gleichen Tabelle sich der Verflüssigungspunkt auf — 195,5° berechnet, und tatsächlich konnte bei — 193° noch keine Verflüssigung beobachtet werden. Wird aber bei dieser Temperatur Luft in ein Kölbchen mit fl. O geleitet, so wird sie jetzt vollständig absorbiert, weil durch die Absorption des N der Partialdruck des O auf 1 atm. anwächst und nun die Verflüssigung eintreten kann. Die niedrigste beobachtete Temperatur dabei betrug — 194,5°. Da nun nach der vorstehenden Arbeit fl. O lebhaft N absorbiert, wird die Zus. der fl. Luft je nach der Berührungsdauer mit N verschieden sein, wodurch auch die Temperaturschwankungen derselben von — 194,5 bis — 191° erklärt werden. *Tl.*

Alfred Stock. Über die Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Sauerstoff[3]). — Der Vf. stellt die vorstehende Veröffentlichung von Erdmann und Bedford (vgl. die vorstehenden Referate) als überflüssig und teils als irrtümlich hin. Nachdem festgestellt ist, daß fl. O und fl. N sich mischen, sei die Absorption von gasförmigem N in fl. O selbstverständlich, und ferner ließen sich alle beobachteten Tatsachen nach der Tabelle von Baly voraussagen. *Tl.*

E. Erdmann und F. Bedford. Über die Löslichkeit des Stickstoffs in flüssigem Sauerstoff[4]). — Erwiderung auf die Äußerungen von Stock über die gleichnamige Arbeit der Vff., worin dieselben ihre dort geäußerten Ansichten mit weiteren Versuchen belegen und sich gegen die Polemik Stocks verwahren (vgl. vorstehendes Referat). *Tl.*

D. A. Goldhammer. Die Natur der flüssigen Luft[5]). — Die Unstimmigkeiten bei den Messungen der Dampfspannung an *fl. Luft* in den Tabellen von Baly[6]) und K. T. Fischer[7]) werden durch eine Korrektur zum Verschwinden gebracht. Der Vf. zeigt weiter, daß an

---

[1]) Ber. 37, 1193—1196. — [2]) Phil. Mag. 49, 517. — [3]) Ber. 37, 1432—1434. — [4]) Daselbst, S. 2545—2550. — [5]) Boltzmann-Festschrift, S. 410—421. — [6]) Phil. Mag. 49, 517. — [7]) Ann. Phys. [4] 9, 1182.

den Dampfdrucken von Gemischen von wenig O und viel N die Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis gut ist, daß sie hingegen für Mischungen von wenig N mit viel O nicht genau zutrifft, und erklärt dieses für einen Versuchsfehler von Baly. Nach dem Vf. ist die fl. Luft eine Lsg. Der Vf. berechnet weiter aus physikalischen Daten des N die Höhe der Erdatm. zu etwa 70 km, während die aus astronomischen Daten abgeleitete 200 km betragen soll. Letzteres kann nur dann zutreffen, wenn die vom Vf. als klein angenommene, beim Festwerden des N frei werdende Lösungswärme mehrere 100 Cal. betrüge. *Tl.*

A. Bestelmeyer. Über siedenden Sauerstoff[1]). — Der Vf. hat untersucht, welche Rolle Siedeverzüge bei der Bestimmung des Sdp. des O spielen und wie diese Fehler vermieden werden können. Mit Hilfe eines Differentialplatinwiderstandsthermometers findet er, daß fast immer ein Siedeverzug stattfindet, der um so größer ist, je stärker die äußere und je geringer die innere Heizung ist, und der nahezu verschwindet, wenn nur innere Heizung angewendet wird. Aus diesem Grunde sind alle Temperaturmessungen, bei welchen sich die Thermometerkugel in dem fl. O befand, wenigstens um einige Zehntelgrade falsch. Der Vf. erörtert ferner die Fehler und Vorzüge bei der Siedepunktsbestimmung nach der statischen und nach der dynamischen Methode. *Tl.*

H. Alt. Über kalorimetrische Messungen an flüssigem Sauerstoff und flüssigem Stickstoff[2]). — Der Vf. hat kalorimetrische Messungen an fl. O und N mit Hilfe einer komplizierten Versuchsanordnung angestellt. Zunächst wurde die Verdampfungswärme der fl. Luft, und da diese von der Zus. stark abhängig war, die von fl. O und fl. N bestimmt. Als Aichpunkte für das Thermoelement, welches zu den Temperaturmessungen benutzt wurde, galten die Sdpp. des O = — 182.9° und des N = — 196,17°, sowie der Smp. des N = — 210,52°. Die Verdampfungswärme des fl. O wächst mit fallender Temperatur, von 52,07 cal. bei — 182,8° bis zu 56,30 cal. bei — 198,55°, aber nicht linear, während die des fl. N eine lineare Funktion der Temperatur darstellt: $r = 1{,}073 - 0{,}2428\, t$. Die Messung der spez. Wärmen geschah nun nach folgendem Prinzip: Nachdem die Wärme, welche das unter niedrigem Druck befindliche fl. Gas von außen her in der Zeiteinheit aufnimmt, aus dem Verdampfungsverlust abgeleitet, bestimmt war, wird das Gas plötzlich unter Atmosphärendruck gebracht, ihm so viel Wärme zugeführt, daß es die dem neuen Druck entsprechende Temperatur annimmt, und nun durch eine Heizspirale noch mehr bekannte Wärme zugeführt. Dann läßt sich aus der erhaltenen Temperatursteigerung nach Abzug der von außen her in der Zeiteinheit aufgenommenen Wärme die spez. Wärme der Fl. leicht berechnen, wenn zugleich das Gew. der Fl. bekannt ist. Für O zwischen — 200 und — 183° ist dieselbe = 0,347 ± 0,014, für N zwischen — 280 und — 196° = 0,430 ± 0,008. Letzterer Wert stimmt mit dem von Dewar[3]) gefundenen überein. *Tl.*

Frank Clowes und J. W. H. Biggs. Die Löslichkeit des atmosphärischen Sauerstoffs in Meerwasser und in Wasser verschiedenen

[1]) Ann. Phys. [4] **14**, 87—98. — [2]) Daselbst [4] **13**, 1010—1027. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **68**, 361 (1901).

Salzgehalts [1]). — Um das Aufnahmevermögen von O für W. von verschiedenem Salzgehalt feststellen zu können, wurde destilliertes W. mit Meerwasser in bestimmten Mengen vermischt und tüchtig mit Luft geschüttelt. In der folgenden Tabelle ist der O-Gehalt von destilliertem W. = 100 gesetzt. Gleichzeitig wurde der Gehalt an Cl, welches in den Mischungen als Chlorid enthalten war, bestimmt.

100 Tle. der Mischung aus		Temp. 16°		Temp. 13,8°		Temp. 14,8°	
dest. W.	Meerw.	gel. O	Cl in 100000 Tln.	gel. O	Cl in 100000 Tln.	gel. O	Cl in 100000 Tln.
100	0	100	0	100	0	100	0
90	10	96,4	205	—	—	—	—
80	20	94,0	395	93,4	402	95,5	394
70	30	92,5	590	—	—	—	—
60	40	90,3	780	91,3	781	91,2	772
50	50	87,0	982	—	—	—	—
40	60	83,6	1163	86,8	1169	88,1	1169
30	70	82,4	1365	—	—	—	—
20	80	80,7	1555	83,7	1560	84,7	1555
10	90	79,0	1735	—	—	—	—
0	100	78,1	1950	81,1	1950	82,2	1950

Die Zahlen zeigen, daß mit zunehmendem Gehalt an Meerwasser die Löslichkeit des O in regelmäßiger Weise abnimmt. Als Vergleich wurde so viel NaCl in destilliertem W. gelöst, daß dessen Cl-Gehalt dem des Meerwassers entsprach; diese Lsg. hatte den gleichen Absorptionskoëffizienten für atmosphärischen O wie das Meerwasser von 82,2, und es scheint, daß derselbe von dem Gehalt des W. an NaCl abhängt. *Tl.*

Henry E. Armstrong. Verzögerung der Verbrennung durch Sauerstoff [2]). — Von dem Mechanismus der Verbrennung kann man sich nach neueren Untersuchungen das folgende Bild machen: Wenn es sich um Kohlenwasserstoffe handelt, so findet erst einmalige Hydroxylierung, dann zweimalige Hydroxylierung und Wasserabspaltung statt. Höhere Kohlenwasserstoffe werden zuerst in einfachere gespalten. Der durch Wasserabspaltung gebildete Aldehyd liefert bei weiterer Spaltung CO. Wahrscheinlich ist das W. die Quelle des O, das O-Mol. dient nur als Depolarisator. CO_2 ist ein späteres Verbrennungsprod. als CO. Die Explosionswelle erreicht ihre Maximalgeschwindigkeit bei 5,6 Proz. Wassergehalt. Vf. gibt verschiedene Gründe als zulässige Erklärungen für dieses Verhalten an. Ein großer Überschuß von O bewirkt eine Verzögerung der Verbrennung, und zwar wohl deshalb, weil er einen Teil des H_2O-Dampfes zurückhält. H wirkt dagegen im Überschuß beschleunigend. *Ba.*

C. Engler und J. Weißberg. Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation [3]). — Vff. haben das im Laufe der Jahre angehäufte Material über die bei der Einw. des mol. Sauerstoffs von selbst verlaufenden Oxydationserscheinungen, welche bekanntlich als *Autoxy-*

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 358—359. — [2]) Lond. R. Soc. Proc. **74**, 86—89. — [3]) Gr. 8°. XI u. 204 S. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

dation bezeichnet werden, zusammengetragen und nach bestimmten Gesichtspunkten kritisch gesichtet. Seit den grundlegenden Arbeiten Schönbeins über die bei Oxydationen verlaufenden Vorgänge, welche mit der Entdeckung des Ozons begannen und in der Theorie der beiden entgegengesetzt geladenen Sauerstoffe, des Ozons und Antozons, gipfelten, sind es wesentlich 2 Theorien, welche sich bei der Erklärung der Oxydationsvorgänge gegenüberstanden. Nach der einen, von Hoppe-Seyler, van't Hoff und anderen vertretenen Anschauung kommt bei der Autoxydation und der damit in Verb. stehenden Aktivierung des Sauerstoffs dieser letztere in atomistischem bzw. ionisiertem Zustande zur Wirkung. Im Gegensatz hierzu nimmt Moritz Traube bei der Autoxydation die Aufnahme nur ganzer Moll. an und ist geneigt, alle aktiven Wirkungen des Sauerstoffs bei der Autoxydation auf das H_2O_2 zurückzuführen, da sich nach seiner Ansicht kein Stoff bei Abwesenheit von W. oxydieren könne. Engler mit seinen Mitarbeitern erweiterte die Anschauungen Traubes dahin, daß er gleichfalls bei jeder Autoxydation eine Anlagerung von mol. Sauerstoff an den die Autoxydation veranlassenden Stoff unter Bildung eines Peroxyds annimmt, daß er aber das H_2O_2 nicht immer als das primäre Prod. der Autoxydation betrachtet. Vielmehr unterscheiden Vff. 2 Fälle der Autoxydation. Im ersten und einfachsten Falle lagert sich der mol. Sauerstoff an den anderen Stoff unter Bildung superoxydartiger Verbb. an, welche von den Vff. als *Moloxyde* bezeichnet werden. (Direkte Autoxydation.) Im zweiten Falle ist ein Zwischenkörper notwendig, welcher unter Anlagerung von Sauerstoff in das Moloxyd übergeht (sekundärer oder indirekter Autoxydator), wodurch Hydroxyle zur Addition an den autoxydablen Stoff disponibel werden. (Indirekte Autoxydation.) Vff. haben den umfangreichen Stoff in die Abschnitte: Geschichtliches, Allgemeine Betrachtungen über die Vorgänge der Autoxydation und Systematik derselben, Direkte Autoxydation, Indirekte Autoxydation, Autoxykatalyse, Die Beeinflussungen der Autoxydation, Rolle des Sauerstoffs im lebenden Organismus gegliedert und sich bemüht, die beobachteten Autoxydationsreaktionen möglichst vollständig zu sammeln. Das Verdienst, welches sich Vff. durch Herausgabe ihrer Monographie erworben haben, ist um so höher anzuschlagen, als die Arbeit, das auf diesem wichtigen Gebiete chaotisch verstreute Material zu sammeln und systematisch zu ordnen, eine außerordentliche Leistung darstellt. Die inhaltreiche Schrift kann daher des besonderen Interesses der Fachgenossen sicher sein. *Kp.*

C. Engler. Über Aktivierung des Sauerstoffs. IX. Mitteilung: Ein weiterer Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze[1]). — Der Vf. hat früher[2]) gezeigt, daß bei der Autoxydation der Cerosalze in wäss. Kaliumcarbonatlsg. durch Luftsauerstoff oder reines Sauerstoffgas auf 2 Atome Cer nicht, wie E. Baur[3]) angibt, 3 Atome, sondern nur 2 Atome O aufgenommen werden, sowie, daß bei Ggw. von arseniger Säure als Acceptor die gleiche O-Aufnahme stattfindet, unter hälftiger Übertragung dieses O an die As_2O_3. Diese Arbeit ist lediglich eine noch-

[1]) Ber. 37, 49—59. — [2]) Ber. 36, 2642; JB. f. 1903, S. 485. — [3]) Zeitschrift anorg. Chem. 30, 251.

malige experimentelle Nachprüfung der früheren Untersuchung unter Beachtung der größten Sorgfalt bei der Versuchsanordnung, bei welcher teilweise die Vorschrift von E. Baur genau innegehalten wurde. Eine Reihe von 24 Versuchen bestätigt die früheren Ergebnisse des Vf. Die Versuche sind teils vom Vf. in Gemeinschaft mit Broniatowski, teils unabhängig von beiden Herren durchgeführt worden. Auf Veranlassung des Vf. haben Arnold und Roland Scholl gleichfalls einige Versuche angestellt mit demselben Ergebnis. *Tl.*

Emil Baur. Neue Versuche über die Sauerstoffabsorption alkalischer Cerolösungen [1]). (Vgl. vorstehendes Referat.) — Der Vf. sucht die Ursache der Unstimmigkeit in den von Engler und von ihm früher ermittelten Werten über diesen Gegenstand in der Verschiedenheit der benutzten Cerpräparate, da Reaktionsgeschwindigkeiten, um die es sich doch hier handelt, sich häufig durch Spuren von Fremdstoffen beeinflußbar erweisen. Der Vf. hat mit dem Rest seines früheren Materials seine ersten Ergebnisse bestätigt gefunden, da jedoch dies fast verbraucht ist, so läßt sich kein Urteil mehr gewinnen, ob die oben vermuteten Störungen vorlagen. Mit 3 neuen von Muthmann dargestellten Präparaten *A*, *B* und *C*, von denen *A* in Form des Nitrats, *B* und *C* als Chloride vorlagen, hat der Vf. ganz verschiedene Werte erhalten. Die mit *B* erzielten kommen denen Englers nahe, die mit *A* und *C* erhaltenen liegen beträchtlich höher. Da bei allen Versuchen geringe Alkalität für die Ausbeute vorteilhaft war, so änderte der Vf. den Absorptionsversuch folgendermaßen ab: Man vermischt 30 ccm K_2CO_3-Lsg. (1:1), welche auf 10 ccm normaler Cerolsg. kommen, außerhalb des Schüttelgefäßes statt mit 55 ccm W., mit 55 ccm n-HCl, so daß möglichst wenig CO_2 entweicht. Der Vf. findet auch nach dieser Anordnung seine Ansicht bestätigt. Die Verschiedenheit der Werte könnte herrühren von der Rk. $2\,Ce^{III} + Ce^{VI} = 3\,Ce^{IV}$, aber auch von der spontanen Zers. des zuerst gebildeten Ce^{VI} in Ce^{IV}. Nach Ansicht des Vfs. finden beide Rkk. statt, die letztere in der ersten Phase des Versuches, während gegen Ende in konz. Lsg. das Peroxyd sehr beständig ist. Der Vf. hat dann Versuche angestellt, ob Spuren von Fremdstoffen nach seiner oben geäußerten Ansicht die Verschiedenheit der gefundenen Werte hervorrufen könnten, und hat zu seinen Präparaten Zusätze von Stoffen, die man als Verunreinigungen von Cerpräparaten denken muß, wie Praseodym, Eisen, Platin, Alkohol und Aldehyd, gegeben, jedoch mit negativem Resultat, indem sich weder nennenswerte Erhöhung noch Erniedrigung der Absorption wahrnehmen ließ. *Tl.*

C. Engler. Über die Aktivierung des Sauerstoffs. X. Mitteilung: Ein letzter Beitrag zur Autoxydation der Cerosalze [2]). (Vgl. vorstehendes Referat.) — Der Vf. bespricht die Baursche Erwiderung, stellt Versuche nach der neuen Baurschen Versuchsanordnung an und findet in der Tat danach höhere Werte, als er sie früher gefunden. Dies Mehrfinden ist jedoch nur scheinbar und durch die fehlerhafte Versuchsanordnung bedingt, bei welcher die K_2CO_3–HCl-Lsg., die immer noch freie CO_2 enthält, in das Mischgefäß fließt; es wird also hier nicht O allein, sondern zugleich CO_2 absorbiert. Sorgt man dafür, daß alle

---

[1]) Ber. 37, 795—798. — [2]) Daselbst, S. 3268—3273.

freie CO_2 aus der K_2CO_3–HCl-Lsg. sorgfältig entfernt ist, so erhält man wieder die ersten vom Vf. gefundenen Werte. Versuche, die mit Baurs Präparaten vorgenommen wurden, hatten ein gleiches Ergebnis. *Tl.*

C. Engler und H. Broniatowski. Über Aktivierung des Sauerstoffs. XI. Mitteilung: Die Autoxydation des Thiophenols[1]). — *Thiophenol* geht in ammoniakalischer Lsg. schon an der Luft in Phenylbisulfid über. Die Bildung kann nach folgenden beiden Gleichungen erfolgen: $2\,C_6H_5.SH + OO = (C_6H_5)_2S_2 + H_2O_2$ oder $2\,C_6H_5.SH + H_2O_2 = (C_6H_5)_2.S_2 + 2\,H_2O$. Im ersteren Falle müßte die Zwischenbildung von H_2O_2 eintreten. Die Vff. haben versucht, dieses wenigstens qualitativ nachzuweisen. Versuche mit $Ba(OH)_2$ blieben ohne Erfolg, nicht viel besser eignete sich Na_2CO_3-Lsg. wegen der langen Dauer der Oxydation. Bessere Resultate wurden unter Anwendung von verd. NH_3-Lsg. (n/5-NH_3) erzielt. Die Anordnung der Versuche war die ähnliche, wie sie Baur vorschlägt[2]). Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt und zeigen, daß auf 4 Mol. Thiophenol 1 Mol. O aufgenommen wird. Der Nachweis einer Zwischenbildung von H_2O_2 gelang endlich mittels Titanschwefelsäure, nachdem durch Zusatz von Glaubersalz die Rk. von Titanschwefelsäure auf freies Thiophenol möglichst ausgeschaltet werden konnte, welche die durch H_2O_2 auf Titanschwefelsäure entstehende Gelbfärbung sonst nicht erkennen läßt. *Tl.*

W. P. Jorissen. Einiges über Sauerstoffaktivierung und die Hypothese der Elektronen[3]). — Im Anschluß an frühere Versuche über Sauerstoffaktivierung[4]) wird gezeigt, daß Triäthylphosphin, Benzaldehyd, Terpentinöl und eine starke Natriumsulfitlsg. auf Wasserdampf eine kondensierende Wirkung ausüben, ebenso tun dies Radiumbromid und eine in Zers. befindliche 30%ige H_2O_2-Lsg. — Weitere Versuche zeigten, daß eine lichtdicht verpackte photographische Platte durch sich oxydierenden P belichtet wird. *Tl.*

Georg Kaßner. Über einige Oxydationserscheinungen[5]). — Vf. bespricht zunächst die klassischen Arbeiten Traubes über die Autoxydation und erläutert im Anschluß daran die 5 bisher bekannten allgemeinen Bildungsweisen der Peroxyde. Dieselben entstehen: 1. durch Anlagerung von mol. O an oxydable Stoffe in der Autoxydation, sowie auch bei der Oxydation gewisser Metalle, wie Ba, Alkalimetalle usw., in höherer Temperatur; 2. durch Vereinigung negativer Ionen O-haltiger Säuren bei der Elektrolyse; 3. durch Abbau von Ozon in den Ozoniden von Harries; 4. durch speziell für Thor und Zirkon geltende Synthese nach Pissarjewsky mittels Hypochloriten; 5. durch Umlagerung solcher Verbb., welche labilen O enthalten, was vorläufig nur für die höheren O-Verbb. des Pb gilt. *Tl.*

Arthur W. Gray. Ozonisierung des Sauerstoffs bei der stillen elektrischen Entladung[6]). — Hierüber wurde bereits berichtet[7]). *Ba.*

---

[1]) Ber. **37**, 3274—3276. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **30**, 251. — [3]) Chemisch Weekblad **1**, 337—342; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1055—1056. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. **22**, 34; **23**, 667; JB. f. 1897, S. 449. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1851—1856. — [6]) Ann. Phys. [4] **13**, 477—491. — [7]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1016—1020; vgl. JB. f. 1903, S. 299.

Arthur W. Gray. Über die Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Siemensschen Ozongenerator [1]). (Zweite Mitteilung. [2]) — Mit Hilfe einer verbesserten Apparatur prüft der Vf. die Ergebnisse der früheren Arbeit nach, indem er die dortigen Fehlerquellen beseitigt, und bestätigt die Resultate der Warburgschen Theorie des Siemensschen Ozonisierungsapp. [3]). *Tl.*

J. K. Clement. Über die Bildung des Ozons bei hoher Temperatur [4]). — Das Gleichgewicht in der endothermischen Rk. der Ozonbildung aus O muß sich bei Erhitzung zugunsten des O_3 verschieben, und viele Forscher glaubten in der Tat, bei hoher Temperatur O_3-Bildung beobachtet zu haben. Vf. untersucht das Verhalten des O beim Überleiten über einen Nernstschen Glühkörper von 2200° und schneller Abkühlung und findet, daß sich hierbei kein O_3 bildet, daß die Rk. des Gases mit KJ durch das dem O_3 vielfach ähnliche Stickoxyd hervorgerufen wurde und bei Ausschluß von N verschwand. Auch bei der Temperatur der Bogenlampe (erhalten durch Zerschneiden eines Glühkörpers) findet keine O_3-Bildung statt. — Es wird die Zerfallgeschwindigkeit bis zu hohen Temperaturen untersucht. Die Gleichung kann lauten entweder: $O_3 = O_2 + O$ (monomolekular), oder: $2\,O_3 = 3\,O_2$ (bimolekular). Ozonisierter O wurde mit konstanter Geschwindigkeit durch ein Gefäß von bekanntem Gehalt geleitet und der Ozongehalt des ein- und austretenden Gases bestimmt. Die so gewonnenen Daten lieferten den Beweis, daß bei hohen Temperaturen die Rk. bimolekular ist. Die van't Hoffsche Formel des Temperatureinflusses ließ sich gut anwenden. Mit ihrer Hilfe wurde berechnet, daß bei 1000° der O_3-Gehalt in 0,0007 Sekunde von 1 Proz. auf 0,001 Proz. sinkt. Dies erklärt die obigen Versuchsresultate, denn bei 2200° etwa gebildetes O_3 muß bei niedriger Temperatur trotz schnellster Abkühlung momentan zerfallen. *Ba.*

Warburg. Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen [5]). — Hierüber wurde bereits berichtet [6]). *Ba.*

E. Warburg. Über spontane Desozonisierung, Berichtigung [7]). — Vf. berichtigt einen Rechenfehler, welcher sich in seiner Arbeit „Ozonisierung des Sauerstoffs durch stille elektrische Entladungen“ [8]) befindet. *Ba.*

V. Conrad und M. Topolansky. Elektrische Leitfähigkeit und Ozongehalt der Luft [9]). — Die Vff. haben den *Ozongehalt* der Wiener Luft mittels KJ-Kleisterpapiers gemessen und gleichzeitig die Leitfähigkeit derselben festgestellt. Aus 650 Beobachtungen geht hervor, daß die Leitfähigkeit der Luft mit ihrem Ozongehalt steigt. Ob es sich dabei um grundsätzlichen Zusammenhang handelt, lassen die Vff. dahingestellt, da auch andere Substanzen auf KJ-Kleisterpapier färbend einwirken könnten. *Tl.*

---

[1]) Ann. Phys. [4] 15, 606—614. — [2]) Vgl. daselbst [4] 13, 490; JB. f. 1903, S. 299. — [3]) Ber. Phys. Ges. 22, 385; JB. f. 1903, S. 298. — [4]) Ann. Phys. [4] 14, 334—353. — [5]) Ann. Phys. [4] 13, 464. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1011; vgl. JB. f. 1903, S. 298. — [7]) Ann. Phys. [4] 13, 1080. — [8]) Berl. Akad. Ber. 1903, S. 1011; JB. f. 1903, S. 298. — [9]) Physik. Zeitschr. 5, 749—750.



Siegfr. Guggenheimer. Über die Ionisation bei der Ozonbildung [1]. — Phosphoroxydation ist von starker Ionisation nur dann begleitet, wenn zugleich chemisch die Möglichkeit der *Ozon*bildung vorhanden ist. Der Vf. beweist das, indem er in einem besonders konstruierten App. auf gelben P vorher sorgfältig getrocknete Luft einwirken läßt, wobei von Ionisation nichts zu merken ist. Die Ionenbildung in feuchter Luft steht in innigem Zusammenhang mit der bei der Oxydation des P beobachteten Abweichung vom Massenwirkungsgesetz. Anscheinend entstehen primär höhere P-Oxyde, vielleicht P_2O_7 oder P_2O_9, die sofort unter O-Abspaltung bzw. Ozonbildung zerfallen. Der Unterschied zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons ist sehr groß. Richarz und Schenck haben nur einmal eine Schwärzung der photographischen Platte beobachten können. H_2O_2 sendet photographisch wirksame Strahlen aus, ist aber elektrisch unwirksam. *Tl.*

Stephan Jahn. Ozon [2]. — *Ozon* macht aus HCl Cl frei. Im Gleichgew. zwischen O_3, Cl und HCl ist das Potential der O_3-Elektrode gleich dem der Cl-Elektrode. Letzteres läßt sich berechnen, also ist auch ersteres bestimmbar. EMK der Kette O_3, $O_2(HCl)H_2$ ist unabhängig vom (H˙)-Titer der Lsg. EMK der Kette $Cl_2 \mid HCl \mid H_2$ bei konstantem H_2-Druck ist bei dem Cl-Partialdruck p gegeben durch:

$$\varepsilon = -\varepsilon_0 - \frac{RT}{2} ln \frac{p}{[Cl']^2 [H^{\cdot}]^2},$$

worin ε_0 die EMK der Chlorknallgaskette bezogen auf $[Cl_2]$ und $[H_2]$ bei dem Druck 1 atm. und n . [H˙] und [Cl']-Konz. bedeutet. Bei gegebenem p für O_3 ist $E = \varepsilon$. Das Gleichgewicht läßt sich kinetisch mit Hilfe von Platinsol herbeiführen. Der Partialdruck des O_3 π betrug etwa 7 Proz. des in der Siemens-Röhre entwickelten Gasgemisches. Der Partialdruck des Cl_2 ergibt sich aus der zeitlichen Abnahme der Leitfähigkeit des benutzten HCl. Hierbei muß noch der Fehler berücksichtigt werden, der durch Umsatz nach der Gleichung: $Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$ entsteht. Die endgültige Gleichung ist:

$$p = 1:27200 \frac{c_1 + c_2}{(c_1 c_2)^2} + \frac{766}{c_1 - c_2}$$

$c_1 c_2$ = Literionenkonz. in Millimeter. Der Maximalwert des Ozonpotentials liegt bei nur 1,544 Volt gegen die H-Elektrode in derselben Lsg. Dieser Wert stimmt gut mit dem von Gräfenberg [3]) auf elektrischem Wege am platinierten Pt gemessenen Potentialwerte. *Tl.*

Georg Pickel. Über die Einwirkung von Ozon auf Wasserstoff [4]. — Berthelot [5]) hat bemerkt, daß bei der Einw. stiller Entladungen auf Knallgas unter Anwendung von Spannungen, die in der Luft Funken von 7 bis 8 cm Länge geben, keine Wasserbildung eintritt. Der Vf. will feststellen, ob und bei welcher Temperatur *Ozon* mit H reagiert, und leitete dazu sorgfältig getrocknetes, ozonisiertes Knallgas durch eine Glasschlange von 180 cm Rohrlänge, 6 mm Lumen und etwa 80 ccm Inhalt, welche in einem Bade (anfangs Paraffin-, dann

---

[1]) Physik. Zeitschr. **5**, 397—399. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 203—212. — [3]) JB. f. 1903, S. 299. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 307—310. — [5]) Compt. rend. **88**, 50; JB. f. 1879, S. 193.

Luftbad) erhitzt wurde. Das austretende Gas gelangt zur Absorption von etwa gebildetem W. in eine mit konz. H_2SO_4 gefüllte Absorptionsröhre, welche gewogen wurde. Mit Ausnahme eines Quecksilberverschlusses bestanden alle Verbindungsteile des App. in Glasschliffen. Die nur qualitativ ausgeführten Versuche ergaben mit Sicherheit den Nachweis, daß Ozon mit H schon unterhalb 100° reagiert, und daß also die Vereinigung des aktiven O mit H schneller erfolgt als die Umlagerung in gewöhnlichen O. *Tl.*

C. Harries. Über die Wirkungsweise des Ozons bei der Oxydation. Ein Beitrag zur Chemie des Sauerstoffs [1]). — Vf. hat früher mittels *Ozon* verschiedene Gruppen organischer Verbb. oxydiert, so Alkohole zu Aldehyden, Jodbenzol zu Jodosobenzol und besonders ungesättigte Körper unter Aufspaltung an der doppelten Bindung zu Aldehyden und Ketonen [2]), und will zweierlei unterschieden wissen: 1. direkte Einw. von Ozon auf die Substanz ohne Lösungsmittel unter Kühlung; 2. Einw. des Ozons auf die Substanz bei Ggw. von W. Nach 1. erhält man bei ungesättigten Körpern ohne Gasentw. peroxydartige Verbb., nach 2. tritt an der doppelten Bindung Spaltung ein, und es entstehen Aldehyde bzw. Ketone unter Bildung von H_2O_2. Es scheint, daß den Rkk. nach 2. solche nach 1. immer vorangehen und die Entstehung von H_2O_2 durch den Zerfall der primären Prodd. bedingt ist; denn bei ersteren Rkk. allein läßt sich H_2O_2 nicht nachweisen. Die einmal abgeschiedenen Primärprodd. sind verhältnismäßig beständig, bilden dicke, farblose oder hellgrüne Öle von eigentümlich erstickendem Geruch, sind zum Teil sehr explosiv, andere verpuffen auf glühendem Platinblech indessen nur wie Schießpulver und lassen sich bei 10 mm Druck fast ohne Zers. destillieren. Der Vf. nennt diese Verbb. zum Unterschied von den bekannten Peroxyden *Ozonide*. Obige Rkk. lassen sich nach Ansicht des Vfs. vielleicht folgendermaßen schreiben:

$$\text{I.}\quad {>}C:C{<} + O_3 = \begin{array}{c}{>}C\text{——}C{<}\\ \cdot\quad\ \cdot\\ O.O.O\end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c}{>}C\text{——}C{<}\\ \cdot\quad\ \cdot\\ O\text{——}O\\ \diagdown O \diagup\end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c}{>}C\text{——}C{<}\\ \cdot\quad\ \cdot\\ O.O.O\end{array} + H_2O = {>}CO + OC{<} + H_2O_2$$

$$\text{III.}\quad {>}C:C{<} + O_3 + H_2O = {>}CO + OC{<} + H_2O_2.$$

Das entstandene H_2O_2 wirkt meist weiteroxydierend, so daß Formaldehyd z. B. zu CO_2 verbrennt. Es kommt vor, daß weniger W., als die Gleichung III. verlangt, zur vollständigen Spaltung ausreicht, was der Vf. katalytischen Rkk. zuschreibt, wenn durch geringe Mengen W. der Zerfall erst eingeleitet ist. Im Begriff, die Apparatur zu verbessern, behält sich der Vf. die Veröffentlichung derselben vor. *Tl.*

Wasser. Wasserstoffsuperoxyd.

William Robert Bousfield. Die Reinigung von Wasser durch kontinuierliche fraktionierte Destillation [3]). — In einem App. wird W.,

---

[1]) Ber. **37**, 839—841. — [2]) Ber. **36**, 1933, 2998, 3001, 3658; **37**, 612; JB. f. 1903, S. 727, 1156. — [3]) Chem. News **89**, 141.

welches mit Hilfe eines Gitterplattensystemes von Reisern befreit worden ist, kontinuierlich aus einem Kupferkessel destilliert und an Oberflächen, die durch einen regulierbaren Kaltwasserzufluß auf verschieden hohen Temperaturen gehalten werden können, kondensiert. Die heißesten Flächen liefern W. gewöhnlicher Qualität, die kältesten hingegen solches von einer Leitfähigkeit von 1 bis 2 reciproken Megohms pro ccm; dieses ist für die Mehrzahl von Leitfähigkeitsmessungen rein genug und enthält nur eine geringe Menge NH_3. *Tl.*

H. B. Pulsifer. Ein Kontaktprozeß zur Bereitung von ammoniakfreiem Wasser [1]). — Zur Darst. von ammoniakfreiem Wasser leitet Vf. Wasserdampf über platinierten rotglühenden Asbest, wodurch alle organischen, N-haltigen Substanzen und selbst NH_3 vollständig zerstört werden. Das Destillat ist vollkommen frei von NH_3. Andere Kontaktsubstanzen können ebenfalls verwendet werden, doch erfordern sie alle die Ggw. von Luft, was beim Gebrauch von Pt fortfällt. *Tl.*

Klut. Trübung des destillierten Wassers [2]). — Eine solche Erscheinung erklärte sich nach der Untersuchung des Vf. als Kieselsäureabscheidung. Demnach müssen manche Glassorten noch partiell H_2O-lösliche Bestandteile enthalten. *Tr.*

Otto d'Aufsess. Die Farbe der Seen [3]). — Es sind von verschiedenen Seiten Theorien aufgestellt worden über die Ursache, welche die Färbung der natürlichen Gewässer bedingt. Während einige Forscher sie als Folge der chemischen Zus. auffassen, wollen andere sie aus rein optischen Gesetzen ableiten. Der Vf. hat nun Hand in Hand gehend Versuche im Laboratorium und in der Natur angestellt und kommt zu folgenden Schlüssen. Allein der Gehalt an gewissen gelösten Körpern gibt dem W. seine spezifische Färbung. Reines W. ist blau, Kalkgehalt färbt nach Grün und ein solcher an organischen Stoffen nach Braun und Gelb. Diese Tatsachen sind vom Vf. experimentell festgestellt worden, indem er reinem W. die betreffenden Stoffe zusetzte. Zum Vergleich hat der Vf. das blaue Wasser des Achensees, das grüne des Walchensees, das grüngelbe des Kochelsees und das gelbbraune des Staffelsees untersucht und in denselben entsprechend durch die Analyse die genannten Stoffe gelöst vorgefunden. *Tl.*

Ernst Ruppin. Zur Bestimmung der im Meerwasser gelösten Gase [4]). — Um die letzten Reste CO_2 durch ein Vakuum aus dem Meerwasser auszutreiben, ist es nach Petterssen [5]) notwendig, das W. mit einem indifferenten Gase, z. B. H, auszuspülen. Der Vf. versucht, den gleichen Erfolg mit dem von Knudsen [6]) zur Bestimmung von O und N konstruierten App. durch Erhitzen auf 100 bis 105° zu erreichen. Die Ergebnisse sind: 1. Man kann in dem Knudsenschen App. CO_2, O und N in einer Probe bestimmen, wenn man auf die letzten Reste der CO_2 verzichtet und dafür eine Korrektion von etwa 1 Proz. addiert. 2. Wendet man dennoch bei der Bestimmung der CO_2 zur Ausspülung des W. H an, so muß gleichwohl mindestens auf 90° erhitzt werden,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1387—1388. — [2]) Pharm. Zeitg. **49**, 526. — [3]) Arch. ph. nat. [109] **17**, 186—200. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 117—120. — [5]) Scottish Geographical Magazine 1894, S. 284—285. — [6]) The Danish Ingolexpedition, Vol. 1.

um die CO_2 quantitativ auszutreiben, und es ist dann zweckmäßiger, den N in einer besonderen Probe zu bestimmen. *Tl.*

E. Pietsch, Kattern bei Breslau. Enteisenungsanlage für Brunnenwässer. [D. R.-P. Nr. 153472][1]. — Die Enteisenung wird im Untergrunde selbst mittels lufthaltigen *Wassers* vorgenommen. Letzteres wird dadurch erzeugt, daß beim Abpumpen des Wassers ein Teil desselben unterirdisch abfließt, sodann gelüftet und von dem ausgeschiedenen Fe_2O_3 befreit wird, um dann wieder dem Rohrwasser zuzuströmen. *Bsch.*

A. L. G. Dehne, Halle a. S. Verfahren zur Wasserreinigung durch Fällmittel. [D. R.-P. Nr. 147348][2]. — Das Verfahren der Reinigung von *Wasser* durch bekannte Reagenzien, z. B. Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, $Al_2(SO_4)_3$, Kieserit usw., ist dahin abgeändert, daß der Zusatz der Reinigungsmittel in dem App. an 2 verschiedenen Stellen getrennt durchgeführt wird behufs Abscheidung und Wegnahme der durch den ersten Zusatz abgeschiedenen schmutzigen Flocken vor Bildung der durch den zweiten Zusatz abgeschiedenen reineren Flocken, die durch nachfolgende Filtration abgeschieden werden. Der App., in dem diese Vorklärung und weitere Reinigung vorgenommen werden soll, ist durch Skizze veranschaulicht. *Bsch.*

Maschinenfabrik Grevenbroich in Grevenbroich. Verfahren zur kontinuierlichen Reinigung und Klärung von Wasser. [D. R.-P. Nr. 149723][3]. — Das Verfahren der *Wasserreinigung* durch Erzeugung flockiger Niederschläge soll so ausgeführt werden, daß die Flüssigkeit am Schlusse des Reinigungsprozesses keinen Überschuß an Chemikalien im praktischen Sinne enthält. Dies soll dadurch erreicht werden, daß die erforderliche Chemikalienlsg. zuerst, event. unter Erwärmung, nur mit einem aliquoten Teile dieser Wassermenge zusammengebracht wird, und daß erst dann dieses Gemisch auf den Rest der Wassermenge einwirkt. Dadurch sollen die an erster Stelle gebildeten großflockigen Ausfällungen auf das Auffangen und Ablagern der an zweiter Stelle gebildeten feinflockigen Niederschläge von Einfluß sein. Die spezielle Ausführungsform des Verfahrens und der dazu konstruierte App. werden in der Patentschrift ausführlich beschrieben. *Bsch.*

E. Krause, Düsseldorf. Verfahren und Vorrichtung zum Auflösen von Chemikalien für die Wasserreinigung mit Hilfe von Druckluft. [D. R.-P. Nr. 147652][4]. — Es handelt sich dabei hauptsächlich um Lösen von $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$. Die durch den Ätzkalk von CO_2 befreite Druckluft wird immer wieder aufgefangen und von neuem zum Aufrühren benutzt. Eine Skizze des App. veranschaulicht die Arbeitsweise. *Bsch.*

O. M. Rönne Möller, Kopenhagen. Vorrichtung zur Wasserreinigung auf elektrischem Wege. [D. R.-P. Nr. 151673][5]. — Über den aus einer Reihe von abwechselnd — - und + - Polplatten bestehenden Elektroden ist eine die bei der Elektrolyse entstehenden Gasarten (Ozon, H, O) sammelnde und zusammen mit dem *Wasser* weiterführende Zwischenwand angeordnet, über welcher sich Räume für stückiges, den

[1]) Patentbl. 25, 1264. — [2]) Daselbst, S. 389. — [3]) Daselbst, S. 1082. — [4]) Daselbst, S. 389. — [5]) Daselbst, S. 1001.

Lauf der Gasarten und des Wassers zur innigeren Einw. aufeinander verzögerndes Material befinden. *Bsch.*

E. Dillan, Tempelhof. Verfahren zur Sterilisierung von Wasser mittels ozonisierter Luft oder ozonhaltiger Gasgemische. [D. R.-P. Nr. 148193. Zusatz zum D. R.-P. Nr. 124238][1]). — Das *Wasser* wird vor seinem Eintritt in den Sterilisator in feiner Verteilung einer Lüftung unterworfen, zum Zweck, etwaige im Wasser enthaltene Gase von dem im geschlossenen Kreislaufe befindlichen Ozongemisch fernzuhalten. *Bsch.*

W. Lohmann. Die Unterscheidung von destilliertem und gewöhnlichem Wasser in künstlichem Mineralwasser[2]). — Silber hat dazu die Bestimmung der SiO_2 vorgeschlagen; in künstlichem Mineralwasser, welches aus destilliertem W. bereitet ist, sei solche nicht vorhanden[3]). Der Vf. weist darauf hin, daß gute Fabriken dem künstlichen Mineralwasser gerade SiO_2 des angenehm mineralischen Geschmackes wegen in Form von Natriumsilikat zusetzen, wie ja auch natürliche Mineralwässer solche enthalten. Außerdem könnte SiO_2 durch die verwendete Soda und durch die zur Beseitigung des Blasengeschmackes benutzten Kies-Holzkohlefilter ins Wasser gelangen. Hingegen genügt zur Unterscheidung meist schon das verschiedene optische Verhalten. In 50 bis 75 cm hoher Schicht zeigen mit destilliertem W. bereitete Prodd. einen reinen, grünlichblauen Farbenton, während aus gewöhnlichem W. gefertigte lehmartig bräunlich erscheinen. Nachgewiesenes N_2O_5 kann die Verwendung eines salpetersäurehaltigen Brunnenwassers anzeigen. *Tl.*

Heinrich Wehner. Die Sauerkeit der Gebrauchswässer als Ursache der Rostlust, Bleilösung und Mörtelzerstörung und die Vakuumrieselung[4]). — Vf. schreibt die korrodierenden Eigenschaften gewisser Wässer, besonders *Grundwässer*, mit Recht — wenn auch nicht als erster — dem Gehalt an gelöster freier CO_2 und gelöstem O_2 zu. Gegenüber denjenigen Verfahren, welche die freie CO_2 chemisch binden oder durch Lüftung entfernen, empfiehlt er die „Vakuumrieselung“, d. h. Regenfall unter vermindertem Druck, wodurch die schädlichen Anteile beider Gase gleichzeitig entfernt werden. *A.*

A. Goldberg. Über einige Abscheidungsprodukte aus Kesselspeisewässern bzw. aus verunreinigtem Kesseldampf (Brucit, dichtes Zinkoxyd, Stein und Schlamm aus eben demselben Kessel) und die Veränderung von zur Speisung verwendeten natürlichen Wässern im Dampfkessel[5]). — Durch Schreibers Veröffentlichung[6]) angeregt, hat der Vf. mehrere Kesselabscheidungsprodd. und die dazu gebrauchten Speisewässer untersucht und berichtet darüber. I. *Bildung von Brucit.* Das Prod. hatte die Zus.: 0,64 Proz. W., 1,35 Proz. SiO_2, 3,64 Proz. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 0,34 Proz. $CaSO_4$, 19,13 Proz. $CaCO_3$, 2,96 Proz. $MgCO_3$, 71,17 Proz. $Mg(OH)_2$ (Brucit); das dazu gehörige Speisewasser enthielt im Liter 0,0170 g CaO und 0,0881 g MgO, beide hauptsächlich als Carbonate. II. *Dichter, derber Kesselstein aus Zinkoxyd.* Ein Stück von der D. 4,9

---

[1]) Patentbl. 25, 389. — [2]) Zeitschr. öffentl. Chem. 9, 458—459; Ref. Chem. Centr. 75, I, 536. — [3]) Farmaceft. 11, 691. — [4]) Frankfurt a. M. Jean Rohm. Klein 8°. 6 Abbild. 93 Seiten. 2 Mk. — [5]) Chemikerzeit. 28, 639—642. — [6]) Daselbst 27, 327; JB. f. 1903, S. 520.

hatte die Zus.: 93,20 Proz. ZnO, 1,15 Proz. CO_2, 0,86 Proz. PbO, 1,80 Proz. $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 0,61 Proz. CaO, Spuren von MgO + CaO, 1,40 Proz. organische Substanz; das Speisewasser war nach dem wenig empfehlenswerten Zinkreinigungsverfahren gereinigt III. *Kesselstein und Kesselschlamm aus demselben Kessel bei Speisung mit natürlichem W.* Der Kesselstein enthielt 15,49 Proz. $CaSO_4$, 12,36 Proz. $CaCO_3$, geringe Mengen eines tonig-sandigen Prod. und organischer Substanz, größere Mengen eines wasserhaltigen gemischten Silikates mit vorwiegendem Kalkgehalt und geringen Mengen von $Mg(OH)_2$ in brucitischer Modifikation; der Schlamm neben großen Mengen organischer Substanz (Fett und Öl) 0,49 Proz. $CaSO_4$, 7,79 Proz. $CaCO_3$, 8,15 Proz. $MgCO_3$, geringe Mengen tonig-sandiger Produkte und ein durch Säuren leicht zersetzliches, gemischtes Silikat mit viel Al_2O_3 und F_2O_3, sowie geringe Mengen $Mg(OH)_2$. Das Speisewasser enthielt bei einer Gesamthärte von 2,3° im l 0,0970 g Trockenrückstand (110°), 0,0691 g Glührückstand, geringe Mengen $NaNO_3$ und organische Substanz, 0,0179 g SiO_2, 0,0015 g $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 0,0196 g $CaCO_3$, 0,0107 g $MgCO_3$, 0,0137 g NaCl. (Noch 4 weitere Untersuchungen sind angegeben.) IV. *Veränderungen des Speisewassers im Kessel ohne Anwendung von Enthärtungszusätzen.* α zeigt die Änderung nach etwa 18facher, β nach etwa 11facher Konz. von 2 verschiedenen Wässern:

In 1 Liter	α		β	
	Speisew.	Kesselw.	Speisew.	Kesselw.
Trockenrückstand 110°	0,3350 g	1,2136 g	0,8846 g	7,1612 g
" 180°	0,3055 "	1,1960 "	0,8815 "	7,1420 "
Glührückstand	0,2791 "	1,1510 "	0,8360 "	7,0990 "
SiO_2	0,0098 "	0,0046 "	0,0159 "	0,0027 "
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,0003 "	0,0012 "	0,0003 "	0,0034 "
CaO	0,0939 "	0,1102 "	0,0897 "	0,0465 "
MgO	0,0143 "	0,0086 "	0,0274 "	0,0041 "
SO_3	0,0968 "	0,1708 "	0,0436 "	0,2291 "
CO_2 gebunden	0,0363 "	0,0022 "	0,0769 "	0,0102 "
Cl	0,0216 "	0,3960 "	0,3414 "	3,9820 "
Salpetersäure	vorhanden	vorhanden	vorhanden	vorhanden
K_2O	—	—	0,0240 g	0,2686 g
Na_2O	—	—	0,3085 "	3,4206 "
Gesamthärte	11,4°	12,2°	12,8°	5,2°

Beide Wässer enthielten Ca als $CaSO_4$ und $CaCO_3$, Mg als $MgCO_3$, und es zeigt sich, daß verhältnismäßig mehr Mg als Ca aus dem Wasser entfernt worden ist. Wässer, welche das Mg ausschließlich als Chlorid, Nitrat oder Sulfat und keinen $CaCO_3$ enthalten, lassen eine Änderung des Kalk-Magnesiaverhältnisses im entgegengesetzten Sinne erwarten, was auch durch die Praxis bestätigt wurde. *Tl.*

J. Brandt. Über sodahaltiges Kesselspeisewasser und die Bildung von Ätznatron aus Soda im Dampfkessel[1]). — Das Speisewasser entstammte einem 201 m tiefen Brunnen, enthielt 235 mg Na_2CO_3 im l, reagierte aber erst nach dem Kochen auf rotes Lackmus-, bzw. Kurkuma-

[1]) Zeitschr. ges. Brauw. 27, 456—458; Ref. Chem. Centr. 75, II, 860—861.

papier; seine Härte betrug 0,6 deutsche Härtegrade. Nach 45tägiger Benutzung zeigten sich an den Armaturen des Kessels Inkrustierungen, die bei 7,36 Proz. Wassergehalt 84,8 Proz. Na_2CO_3, 1,6 Proz. NaOH und 5,48 Proz. Na_2SO_4 enthielten. Nach Mischung dieses W. mit dem gleichen Tle. eines W. von 16° Härte (die Erdalkalien waren hierin an CO_2 gebunden) und nach weiterer 8tägiger Benutzung dieses Gemisches im Dampfkessel bei $7^1/_2$ Atm., wobei eine 72fache Konz. stattfand, war ein großer Teil der Soda in NaOH umgewandelt. Die Eisenteile scheinen dabei trotzdem nicht gelitten zu haben, denn es waren nur Spuren Fe im Kesselwasser nachzuweisen. Das Entstehen von NaOH läßt sich durch entsprechenden Zusatz von $MgSO_4$ verhindern. *Tl.*

A. McGill. Die Verbesserung von Kesselspeisewasser [1]). — Die Arbeit ist eine zusammenfassende Besprechung der Übelstände, die sich aus der Verwendung von unreinem W. als Kesselspeisewasser ergeben, sowie der gebräuchlichen Methoden zur Analyse und Verbesserung von solchem W. *Tl.*

C. Weigelt. Beiträge zur Lehre von den Abwässern [2]). — Die Versuche des Vf. sollen keine abgeschlossenen wissenschaftlichen Studien darstellen, sondern sind nur auf Anregung der Abwässerkommission veröffentlicht. Sie sollen dem Gutachter als Notbehelf dienen und erstrecken sich auf die Bestimmung der Durchsichtigkeit von Abwässern mit Hilfe eines vom Vf. neu konstruierten App., mit welchem Trübungen, von $Al_2(OH)_6$, $Fe_2(OH)_6$, $Mg(OH)_2$, $BaSO_4$, Marmor, weichem Kalkstein, Diluviallehm usw. in verschiedenen Mengen verursacht, verglichen werden können; ferner auf Ausfällungen von Fe in eisenoxydulhaltigen Abwässern mittels Einblasen von Luft unter Erwärmen, sowie durch Zusatz von fein verteiltem $CaCO_3$; auf Untersuchungen des Sauerstoffgehaltes von natürlichen fließenden Gewässern unter Einfluß eisenhaltiger industrieller Abwässer vom fischereischädlichen Standpunkte und endlich auf das Neutralisationsvermögen verschiedener Kalkgesteine sauren Abwässern gegenüber. *Tl.*

J. König. Der gegenwärtige Stand der Beurteilung von Trink- und Abwasser nach der chemischen Analyse [3]). — Vf. stellt als Resultat der umfangreichen Untersuchung folgende Leitsätze auf: 1. Die chemische Analyse des W. behält nach wie vor ihre volle Bedeutung; dieses trifft zunächst zu für ein W. (Quell-, Grund- oder Oberflächenw.), welches für allgemeine Wasserversorgungen dienen soll; denn für diesen Zweck kommt nicht allein Verwendung als Trinkw. in Betracht, sondern auch die für gewerbliche Betriebe, und in letzter Hinsicht ist die chemische Untersuchung wichtiger als die bakteriologische, ganz abgesehen davon, daß die chemische Zusammensetzung eines W. auch von großer Bedeutung für die Beurteilung desselben als Trinkw. ist. 2. Für die Beurteilung der Wirkung einer Wasserreinigungsanlage, insonderheit durch Filtration, oder einer zeitweisen eigenartigen Verunreinigung der Wasserversorgungsquelle durch plötzliche Regengüsse u. dgl. ist die bakterio-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 351—358, 516—522. — [2]) Chem. Ind. 27, 413—416, 449—451, 514—515, 551—554; vgl. JB. f. 1903, S. 306. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 64—77.

logische Untersuchung des W. zwar empfindlicher als die chemische, indessen kann letztere auch für diese Fälle gute Dienste leisten. 3. Alle offensichtlichen Verunreinigungen von Wasserversorgungsquellen verbieten sich von selbst; für Verunreinigungen, welche durch unterirdische Zuflüsse erfolgen, ist die chemische Analyse a) in Fällen, wo die Verunreinigungen aus organischen, stickstoffhaltigen, fauligen oder fäulnisähnlichen Stoffen, aus menschlichen Wohnungen, bzw. Ortschaften und aus technischen Betrieben bestehen, bei Grund- und Brunnenw. in 4 bis 5 m und mehr Tiefe, wenn es sich um normalen bindigen Boden handelt, zuverlässiger als die bakteriologische; b) in den Fällen, wo es sich um Verunreinigungen mineralischer Art oder durch eigenartige sonstige chmische Bestandteile handelt, einzig maßgebend. 4. Es empfiehlt sich zwar, überall auf eine richtige und sachgemäße Einrichtung der Wasserversorgungsquellen zu achten und mangelhafte Einrichtungen dieser Art zu beseitigen; indessen ist es durch eine bloße Ortsbesichtigung nur möglich, dieses festzustellen, und weiter, ob offensichtliche Verunreinigungen stattfinden; die unterirdisch vor sich gehenden Verunreinigungen geben sich durch eine Augenscheinnahme allein nicht kund; auch genügen zu deren Feststellung nicht einige qualitative Rkk., auch nicht die Ermittelung der Anzahl der Bakterienkeime; über diese Art Verunreinigung kann nur eine genaue quantitative chemische Analyse Aufschluß geben. Alle Äußerungen und Verordnungen, wonach der Schwerpunkt der Beurteilung eines Wassers weniger auf die chemische und bakteriologische Untersuchung von Wasserproben als auf die örtliche Besichtigung gelegt werden soll, sind aus wissenschaftlichen wie praktischen Gründen unhaltbar und verwerflich. 5. Die örtliche Besichtigung einer Wasserversorgungsquelle ist durchweg erwünscht und in allen besonders wichtigen Fällen notwendig; der Arzt besitzt dazu indessen gewiß keine bessere Befähigung als der Chemiker oder Hydrotechniker, ausgenommen jene Fälle, in welchen eine Infektion mit den Erregern menschlicher Infektionskrankheiten vorliegt. Jedenfalls soll die Ortsbesichtigung und Probenahme von dem ausgeführt werden, der auch die maßgebende Untersuchung auszuführen hat. 6. Die chemische Analyse eines W. hat nur dann vollen Wert, wenn sie sich auf alle in Frage kommenden Bestandteile des W. erstreckt und die Ergebnisse eine sinn- und sachgemäße Erklärung finden. *Tl.*

R. Emmerich. Über die Beurteilung des Wassers vom bakteriologischen Standpunkte [1]). — Im allgemeinen stellt sich der Vf. auf den Standpunkt der v. Pettenkoferschen Schule, welche die Mitwirkung des W. bei Infektionskrankheiten, wie Cholera und Typhus, leugnet. Er bittet die Versammlung „Deutscher Nahrungsmittelchemiker", den von König (vgl. vorst. Ref.) aufgestellten Leitsätzen zur Beurteilung von Trinkw. folgenden weiteren anzufügen: „Zur Beurteilung eines W., das für die Versorgung einer Stadt oder Ortschaft oder eines Komplexes von solchen bestimmt ist, sind die notwendigen hydrotechnischen, geologischen und physikalischen Untersuchungen, die Augenscheinnahme inbegriffen, sowie die chemische, bakteriologische und mikroskopische Analyse auszuführen und so oft zu wiederholen, als dies zur Feststellung

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **8**, 77—86.

der möglichen Schwankungen in bezug auf Qualität und Quantität nötig ist.“ *Tl.*

H. R. Procter. Einige neue Methoden der technischen Wasseranalyse [1]). — Die Arbeit ist eine Besprechung mehrerer Methoden der technischen Wasseranalyse, so der Methoden zur Bestimmung der permanenten Härte des W. von Hehner und von Wartha-Pfeiffer, der temporären Härte, wie diese von der Anwesenheit von Fe- und Al-Verbb. beeinflußt werden, ferner der Bestimmung von CO_2, der dabei möglichen Fehlerquellen, der Bestimmung von HNO_3, HNO_2 und Cl. Für die Bestimmung von Sulfaten empfiehlt der Vf. die Methode von Wolf-Müller [2]), die auf der großen Unlöslichkeit des Benzidinsulfates beruht. *Tl.*

L. Archbutt. Notiz über „H. R. Procter, Einige neue Methoden der technischen Wasseranalyse“ [3]). — (Vgl. vorst. Ref.) Der Vf. stellt richtig, daß die ihm dort zugeschriebene Methode zur Bestimmung der freien CO_2 in Wässern mittels einer Sodalsg. von bekanntem Gehalt an Na_2CO_3 nicht von ihm stamme, sondern als Lunge-Trillichsche Methode bereits seit 1890 bekannt sei. *Tl.*

R. R. Tatlock und R. T. Thomson. Die Analyse der Wässer und die Änderung ihrer Zusammensetzung beim Gebrauch in Dampfkesseln [4]). — Bei der Bestimmung der temporären Härte durch Titration mit n-Säure empfiehlt der Vf. Methylorange vor allen anderen Indikatoren, welches den großen Vorteil bietet, daß in der Kälte titriert werden kann. Wenn die Endrk. auch nicht sehr scharf verläuft, so gelingt es doch, auf $^1/_{10}$ ccm n/10-Säure genau zu arbeiten, wenn als Endpunkt die erste geringste Farbenänderung angenommen wird. — *Chloride* werden durch Titration mit n-$AgNO_3$-Lsg. bestimmt, bei Moor- und Torfwässern, die meist sauer sind, muß eine Neutralisation mit gebrannter Magnesia vorausgehen. — Von Wichtigkeit ist die Bestimmung der Nitrate, welche am besten mittels Phenolsulfosäure gelingt; sind zugleich organische Substanzen und Chloride zugegen, so schüttelt man zunächst mit fein verteiltem Silberoxyd zur Ausfällung von Cl, setzt etwas Aluminiumsulfat und MgO zur leichteren Filtration des AgCl und zur Entfernung der organischen Substanz hinzu und bestimmt die Nitrate im Filtrat mit Phenolsulfosäure. Nitrite werden durch H_2O_2 in Nitrate übergeführt, ebenso bestimmt und aus der Differenz berechnet. — Beim Gebrauch eines aus Kohleschächten stammenden, an $NaHCO_3$ sehr reichen alkalischen W. für den Dampfkessel setzte dies schon im Vorwärmer ungefähr 70 Proz. seines $CaCO_3$-Gehaltes und nur 7 Proz. des ursprünglichen $MgCO_3$-Gehaltes ab, so daß in den Kessel selbst ein W. gelangte, welches an $MgCO_3$ bedeutend reicher war als an $CaCO_3$. Dies ist ein Vorteil, da das Hydrat oder Oxyd des Mg einen viel leichteren und weniger dichten Niederschlag bildet als das $CaCO_3$ und so die Bildung von Kesselstein verhindert; die Abscheidungen im Kessel bildeten in der Tat nur einen leichten granulierten Schlamm, der dem Kessel nicht anhaftete. Bei der Untersuchung eines anderen W. zeigte sich, daß bei längerer Konz. desselben im Dampfkessel eine Umwandlung

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 8—11. — [2]) Ber. 35, 1587 (1902). — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 245. — [4]) Daselbst, S. 428—431.

des Na_2CO_3 in NaOH stattfand, die wahrscheinlich nur dem Einflusse von Temperatur und Druck zuzuschreiben war; die Vff. schreiben fälschlich [1]) auch der Magnesia dabei eine unterstützende Rolle zu. Einzig in dieser letzten Beziehung sind die alkalischen Wässer den Metallkesseln schädlich. *Tl.*

A. Bujard. Apparat zur Entnahme von Wasserproben für bakteriologische und chemische Zwecke [2]). — Der App. dient zur Entnahme von Wasserproben aus beliebigen Tiefen und kann von der Firma Hormuth in Heidelberg bezogen werden. *Tl.*

E. Fricke. Wasserentnahme aus tiefen Gewässern [3]). — Für Fälle, in denen es sich darum handelt, W. aus tiefen Schächten zu entnehmen, ohne dabei Oberflächenw. mit in die Probe zu bekommen, hat der Vf. einen App. konstruiert. Derselbe besteht in einer etwa 2 l fassenden Blechflasche mit seitlichen verzinkten Eisenrippen, um den großen Druck (bei 100 m Tiefe etwa 10 Atm.) auszuhalten. Die Flasche ist mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen versehen, durch dessen Öffnung in das Innere hinein eine zu einer Kapillare ausgezogene Glasröhre eingeschoben ist. Durch eine Beschwerung mit etwa 15 kg wird das Gefäß in nur $^1/_2$ Minute nach unten befördert und kann in dieser kurzen Zeit nur sehr wenig W. aus den oberen Partien aufnehmen. Bei längerem Verweilen in der Tiefe wird durch den hohen Druck von 10 Atm. eine größere Menge W. hineingepreßt, nach 10 Min. war die Flasche zur Hälfte gefüllt und konnte schnell emporgezogen werden. *Tl.*

Fred. B. Forbes. Eine tragbare Ausrüstung zur Bestimmung von Kohlensäure, gelöstem Sauerstoff und Alkalität im Trinkwasser [4]). — In einem Holzkasten, der transportabel eingerichtet ist, befinden sich App. und Reagenzien für die Trinkwasseruntersuchung, und zwar für die Bestimmung von gelöstem O nach Winkler, von freier CO_2 nach Seyler und von gebundener CO_2 nach Hehner. Die Methoden sind kurz beschrieben und durch 3 Abbildungen erläutert. *Tl.*

W. P. Mason. Beschreibung eines kolorimetrischen Apparates zur Ammoniakbestimmung mittels Nesslers Reagens bei Wasseranalysen [5]). — Im Spiegel wird, wie bei den gewöhnlichen Kolorimetern, die Färbung zweier Flüssigkeitssäulen, deren einer Gehalt bekannt ist, verglichen. Die links befindliche Standardlsg. kann man gegen 11 andere auswechseln, die in ähnlicher Weise in das Spiegelfeld gebracht werden, wie die Patronen eines Revolvers vor das Rohrende. Man dreht so lange eine Standardlsg. nach der anderen in das Gesichtsfeld, bis kein Farbenunterschied mit der zu untersuchenden mehr besteht. An der rechten Seite ist eine analoge Vorrichtung angebracht, so daß man eine ganze Versuchsreihe in den App. einsetzen kann. *Si.*

H. Büeler-de Florin. Über eine Farbenskala beim Arbeiten mit Nesslers Reagens [6]). — Zur quantitativen Bestimmung von anorganischen und organischen Ammoniakverbb. in Trink-, Brauch- und Abwässern wird allgemein die kombinierte Methode von Miller und

---

[1]) Vgl. Küster u. Grüters, Ber. 36, 748—752; JB. f. 1903, S. 502. — [2]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 221—222. — [3]) Chemikerzeit. 28, 1167—1168. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 382—388. — [5]) Daselbst, S. 713—714. — [6]) Chemikerzeit. 28, 1264.

Wanklyn[1]) angewendet, wonach das Destillat des W. mit Nesslers Reagens versetzt und der entstandene Farbenton mit dem durch eine bekannte Menge NH_3 hervorgerufenen verglichen wird. Die leichte Veränderlichkeit der Farbennuance ist ein Übelstand der Methode, ferner der große Verbrauch an Nesslers Reagens und die Schwierigkeit der Herstellung immer völlig NH_3-freien W. Der Vf. hat versucht, durch Mischen verschiedener Salzlsgg. eine bleibende Farbenskala herzustellen, welche folgenden Anforderungen genügt: 1. Identität des Farbentones; 2. scharfer Unterschied der Verdünnungsgrade; 3. Haltbarkeit der Lsg. Versuche mit Lsgg. von Ferro- und Ferricyankalium, Kaliumchromat und -bichromat, Ferrichlorid und anderen waren erfolglos, etwas günstiger wirkte Ferrinitrat, doch läßt hier die Haltbarkeit zu wünschen übrig. Am besten erreichte der Vf. seinen Zweck mittels blaß rotbraun gefärbter Gläser und einer besonderen Vorrichtung, welche gestattet, eins oder mehrere derselben aufeinander zu schichten. Die Arbeit ist nicht abschließend, sondern soll zu neuen Versuchen anregen. *Tl.*

Jean Effront. Bestimmungsmethode des Stickstoffs im Ammoniak und in den Proteïnstoffen des Wassers[2]). — Die Methode beruht darauf, daß alkalische Hypochloritlsg. durch NH_3 und Eiweißstoffe red. wird. Man verwendet eine Chlorkalklsg. von bekanntem Gehalt, läßt auf eine bestimmte Menge dieser Lsg. eine bestimmte Zahl ccm W. wirken, in dem die N-haltigen Substanzen gelöst sind, und schließt dann aus dem verbrauchten aktiven Cl der Chlorkalklsg. auf die Menge des im W. vorhandenen N. Bei Ggw. von NH_3 ist die Rk. nach 2 Std. beendet, bei den Eiweißstoffen dauert sie etwa 16 Std. 2 Moll. NH_3 werden, wie es die Theorie verlangt, durch 3 Moll. $Ca(OCl)_2$ oxydiert. Die Eiweißstoffe brauchen mehr Chlorkalk; doch ist dieser Mehrverbrauch für einen auf bestimmtem Wege erhaltenen Proteïnstoff immer derselbe. Ist in einer Lsg. neben Eiweiß auch NH_3 zugegen, so bestimmt Vf. in einer Probe den gesamten N-Gehalt der Lsg.; in einer zweiten Probe treibt er zunächst das NH_3 durch mehrmaliges Abdampfen der alkalischen Lsg. aus und bestimmt im Rückstande den Eiweißstoff. *Fu.*

A. T. Lincoln und Perry Barker. Die Bestimmung der Phosphate in natürlichen Wässern[3]). — Schreiner[4]) hat eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von SiO_2 und Phosphaten angegeben, die sich auch für Boden- und Pflanzenextrakte gut eignet. Die Vff. haben seine Angaben nachgeprüft und bestätigt gefunden. Bei natürlichen Wässern, in welchen der Gehalt an Phosphaten im Verhältnis zu dem an SiO_2 sehr klein ist, kann die Anwendung dieser Methode erhebliche Fehler veranlassen, was auch Schreiner bemerkt. Aus Analysen von 5000 bis 6000 Wasserproben ergab sich als Maximal- und Minimalgehalt an SiO_2 in 1 000 000 Tln. W.:

	Flüsse	Quellen	Tiefbrunnen	Flachbrunnen
Maximum	11,3	65,3	64,2	51,8
Minimum	5,0	2,3	1,8	4,0

[1]) Wanklyn, Analyse des Wassers (übersetzt von Borchers 1893). — [2]) Monit. scientif. [4] 18, 669—674. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 975—980. — [4]) Daselbst 25, 1056; 26, 808; JB. f. 1903, S. 399.

Der Gehalt an P_2O_5 beträgt dagegen nur 0,5 bis 5 Tle. in 1 000 000. Auch bei diesen an Phosphaten so armen Wässern ist die Schreinersche Methode gut anwendbar, wenn man eine bekannte Menge P_2O_5, und zwar so viel davon zusetzt, daß der Gesamtgehalt an P_2O_5 dem an SiO_2 gleichkommt oder ihn übertrifft. *Tl.*

A. Mc Gill. Die direkte Bestimmung der freien Kohlensäure in natürlichen Wässern[1]). — Der Vf. bestimmt die freie CO_2 in Wässern, indem er durch eine Wasserprobe von 200 bis 1000 ccm CO_2-freie Luft leitet und die mitgenommene CO_2 durch n/100-$Ba(OH)_2$ absorbieren läßt. Als Absorptionsgefäße dienen cylindrische Flaschen von 7 Zoll Höhe und $1^1/_4$ Zoll Durchmesser, die mit Glasperlen gefüllt sind; die Verbindungsschläuche sind genügend lang, damit die Probe geschüttelt werden kann. Zu einem Vorversuch werden 3 bis 4 Absorptionsflaschen mit je 10 ccm n/100-$Ba(OH)_2$ und etwas Phenolphtaleïn gefüllt. Die Anzahl der entfärbten Flaschen gibt ein Maß für die Beschickung der Absorptionsflaschen für den Hauptversuch. Ein Freiwerden von CO_2 aus gebildeten sauren Carbonaten ist nicht zu befürchten, wenn nicht mehr als 3 bis 5 Blasen Luft pro Sek. durch die Fl. gehen. *Tl.*

Fr. Auerbach. Zur Härtebestimmung in Wässern[2]). — Der Vf. bespricht die von Drawe[3]) unter gleichem Titel veröffentlichte Kritik der Härtebestimmungsmethode von Wartha-Pfeiffer. Drawe bezweifelt mit Unrecht die Löslichkeit von $MgCO_3$ in reinem, CO_2-freiem W., die sicher größer ist als die von $CaCO_3$. Ferner verfahren die neueren Härtebestimmungsmethoden sehr zweckmäßig, wenn sie unter „Gesamthärte“ den Gesamtgehalt an Ca und Mg (berechnet als CaO) und unter „vorübergehender Härte“ diejenige Menge von Ca und Mg verstehen, welche der vorhandenen gebundenen CO_2 entspricht, und nur einen etwaigen Überschuß an Carbonat als Soda berechnen. *Tl.*

E. Basch. Zur Härtebestimmung in Wässern[4]). — Soda in Lsg. ist als $NaOH + NaHCO_3$ anzunehmen. Man kann das NaOH nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit HCl austitrieren und nach Zusatz von Methylorange das $NaHCO_3$ fertig titrieren, wobei beide Male etwa die gleiche Säuremenge verbraucht wird. — Pfeifer[5]) bestimmt den Gehalt an Ca und Mg durch Ausfällen der Härtebildner mittels einer Ätznatron-Sodalsg. und vorherigen und nachherigen Titrierens des Ätznatrons und des kohlensauren Alkalis mit HCl unter Zusatz der obigen Indikatoren; die verschwundene Menge Ätznatron entspricht der gefällten Magnesia, die Differenz der beiden Sodabestimmungen ergibt den Gehalt an Kalksalzen. Da der Farbenumschlag mit Phenolphtaleïn unscharf ist, weil nach obigem Soda allein schon Rötung hervorruft, hat Blascher[6]) die Methode erst brauchbar modifiziert, indem er die Soda zunächst mit $BaCl_2$ als $BaCO_3$ ausfällt, welches keinen Einfluß auf die Phenolphtaleïntitration ausübt. Dann setzt er Methylorange zu, und nun geht das gefällte $BaCO_3$ durch Säure wieder in Lsg., bis der Farbenumschlag die Beendigung der Titration anzeigt. — Der Vf. vermittelt dann die Wartha-Pfeifferschen und die Draweschen

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 183—186. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 16. — [3]) Daselbst **27**, 1219; JB. f. 1903, S. 311. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 31. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **15**, 193 (1902). — [6]) Riga Ind.-Zeitg. Nr. 23 u. 24.

Meinungsverschiedenheiten in bezug auf die Löslichkeit des $MgCO_3$ (vgl. vorst. Ref.), indem er das $MgCO_3$ als l., die Lsg. aber als neutral reagierend anspricht. *Tl.*

P. Soltsien. Die „vorübergehende" Härte des Wassers[1]). — Vom Vf. ist früher eine Methode zur Bestimmung der vorübergehenden Härte des H_2O beschrieben worden, welche darauf beruht, daß man mittels H_2SO_4 unter Anwendung von Methylorange die Alkalität des W. bestimmt und auf CaO umrechnet. Auf diese Methode kommt Vf. nochmals zurück, da von verschiedener Seite Bemerkungen zur Härtebestimmung nach Wartha u. Pfeiffer gemacht worden sind, die sich auf die Rolle der einfach kohlensauren Mg bzw. etwa vorhandener Alkalicarbonate beziehen. Hierzu bemerkt Vf. auf Grund langjähriger Erfahrungen, daß der Abdampfrückstand der Wässer gewöhnlich alkalisch reagiert, und zwar in den häufigsten Fällen infolge von kohlensaurer Mg. Entsprechende Versuche lehrten, daß einfach kohlensaure Mg in abgekochtem W. viel stärker löslich ist, als man allgemein glaubt. Eine solche Lsg. reagiert, Kurkuma gegenüber, alkalisch. Die Abscheidung von $MgCO_3$ aus seinen Lsgg. geschieht beim Eindampfen und Kochen nur langsam. Als eine Lsg. von Bicarbonat $^1/_2$ Std. gekocht wurde, zeigte die filtrierte Lsg. noch so viel einfach kohlensaures Mg, daß seine Menge $49,28^0$ sog. vorübergehender Härte entsprach. Die Bestimmung dieser Härte durch direkte Titration muß daher ein richtigeres Resultat liefern, als die Titration vor und nach dem Kochen geben würde. Vf. schlägt daher für den Ausdruck vorübergehende Härte die Bezeichnung „*Carbonathärte*" vor. Im Anschluß hieran beschreibt Vf. einige Beobachtungen, die er bei Prüfung von Mg-Bicarbonat, $NaHCO_3$ und $Ca(OH)_2$ hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Indikatoren gemacht hat. Zur Bestimmung der Alkalität bzw. Carbonathärte verwendet Vf. eine H_2SO_4, die 14,3 g SO_3 im 1 enthält, jeder ccm entspricht dann 0,01 g CaO. *Tr.*

V. H. Gottschalk und H. A. Roesler. Wirkung der Seife auf Calcium- und Magnesiumlösungen[2]). — Wenn man bei der Clarkschen Methode zur *Härtebestimmung des Wassers* die Zeitdauer beobachtet, die bei Zusatz von 0,5 ccm oder weniger Seifenlsg. nach dem Schütteln bis zum Verschwinden des Schaumes verstreicht, so erhält man bei graphischer Darst. dieser Zahlen charakteristische Kurven. Enthält das W. nur Mg oder nur Ca, so erhält man eine fast horizontale Linie. die am Endpunkte plötzlich ansteigt. Bei Ggw. beider Metalle wird schon lange vor Eintritt des Endpunktes ein Maximalpunkt erreicht, dessen Lage fast quantitativ von den relativen Mengen der in der Lsg. enthaltenen Ca- und Mg-Salze abhängt und dem Endpunkte um so näher liegt, je größer der Ca-Überschuß ist. Da die Beständigkeit des Schaumes beim Maximalpunkte manchmal mehr als 5 Min. betrug, können bei Härtebestimmungen speziell bei stark Mg-haltigen Wässern aus dolomitischen Gegenden Fehler entstehen. Durch Zusatz von 0,5 ccm Seifenlsg. nach Erreichung des Endpunktes wird bei der Titration der Maximalpunkt mit Sicherheit überschritten. *Dz.*

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 218. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 851—856.

A. Gawalowski. Unzulässigkeit der Seifentitration stark eisenhaltiger Brunnenwasser[1]). — Bei einer Härtebestimmung eines stark eisenhaltigen Wassers durch Titration mit Seifenlsg. waren falsche Zahlen gefunden worden. Der Vf. hat nachgewiesen, daß sowohl Ferro- wie Ferrisalze mit Seifenlsg. unter Abscheidung eines ockerroten Niederschlages von Eisenseife reagieren und die Seifentitration eines sehr eisenreichen Wassers daher untunlich ist. Etwas bessere Resultate erhält man mit dieser Methode, wenn man das Fe vorher durch Kaliumferricyanid entfernt; doch sind auch diese noch sehr ungenau. Genaue Härtezahlen erhält man dagegen nur aus dem gewichtsanalytisch ermittelten CaO- und MgO-Gehalt, auf 100000 umgerechnet. *Tl.*

L. Legler. Über eine neue Härtebestimmungsmethode für Wässer[2]). — Vf. beseitigt zunächst störend wirkende Carbonate, indem er bei weichem W. mit HCl zur Trockne dampft, bei hartem W. nach Zusatz von HCl die CO_2 fortkocht und nach dem Erkalten die Fl. mit NaOH und Methylorange neutralisiert. Aus dem Säureverbrauch läßt sich ziemlich genau die gebundene CO_2 berechnen. Dem neutralen W. bzw. dem in W. aufgenommenen Abdampfrückstand fügt man jetzt überschüssige Fällungsfl. (Härtelsg.), die aus 8 g CO_2-freiem NaOH und 30 g neutralem Kaliumoxalat zu 1 l bereitet ist, hinzu. Durch Kochen wird der Niederschlag dichter gemacht, dann füllt man auf ein bestimmtes Vol. auf und bestimmt in dem einen Teile des Filtrates das Mg, indem man die Fl. mit einem Überschuß von $^1/_{10}$ n-Säure versetzt, aufkocht und unter Zugabe von Rosolsäure oder Phenolphtaleïn genau neutralisiert, während man in einer anderen Portion des Filtrates nach dem Ansäuern mit $KMnO_4$ den Ca-Gehalt ermittelt. Ca- und Mg-Gehalt der Härtelsg. werden in gleicher Weise durch einen blinden Versuch bestimmt. Der Titer einer solchen Härtelsg. ist lange haltbar. *Tr.*

Nicholas Knight. Notizen über das Weichmachen von hartem Wasser[3]). — In der folgenden Tabelle ist veranschaulicht, welche Wirkung verschieden langes Kochen auf die Ausfällung von $CaCO_3$ und $MgCO_3$ in einem durch diese Substanzen harten Wasser ausübt:

In 100000 Tln. W.	ursprünglich	nach 2 Min.	nach 10 Min.	nach 20 Min.
Gesamtrückstand bei 110°	28,86	23,38	20,0	19,18
Verdampft von 500 ccm	—	10 ccm	45 ccm	70 ccm
$CaCO_3$	12,47	9,27	4,92	4,25
$MgCO_3$	10,42	9,53	9,75	8,52
$CaSO_4$	0,989	0,98	0,98	0,98
SiO_2	2,12	1,68	1,78	1,66
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,266	0,25	0,32	0,27
NaCl + KCl	2,34	2,34	2,34	2,34

Es ist dabei zu beachten, daß in Fällen, wo die Härte des W. mehr durch $CaSO_4$ und $MgSO_4$ als durch die betreffenden Carbonate verursacht wird, man durch Kochen die Konz. an Sulfaten vergrößert und zugleich die Härte vermehrt, anstatt sie zu vermindern. Ähnlich

[1]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 533—536. — [2]) Pharm. Centr.-H. 45, 585—587. — [3]) Chem. News 90, 93—94.

wie das Kochen wirkt der Zusatz von Kalkwasser. 300 ccm des W. wurden mit 2 Tropfen n/10-$AgNO_3$-Lsg. als Indikator versetzt, dann aus einer Bürette Kalkw. zufließen gelassen, bis alkalische Rk. eintrat. Es wurden 50 ccm Kalkw. verbraucht. Im anderen Falle wurde Phenolphtaleïn als Indikator verwendet und ebenfalls 50 ccm verbraucht. Die Tabellen zeigen die Resultate:

In 100000 Tln. W.	n/10-$AgNO_3$	Phenolphtaleïn
Gesamtrückstand	15,14	12,24
$CaCO_3$	5,21	2,41
$MgCO_3$	4,23	4,13
$CaSO_4$	0,98	0,98
SiO_2	2,12	2,12
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	0,26	0,26
$NaCl + KCl$	2,34	2,34

Die besten Erfolge erzielt man also, wenn man dem W. etwa $^1/_6$ seines Vol. an Kalkw. zusetzt. *Tl.*

Leo Vignon. Die Bestimmung der zur Ausfällung des Kalkes und der Magnesia zwecks chemischer Reinigung des Wassers notwendigen Menge an Natriumcarbonat[1]). — Für jede während einer gegebenen Zeit innegehaltene Temperatur findet man für jedes Wasser, daß eine bestimmte Menge Q von Natriumcarbonat praktisch in Anwendung kommen muß, welche zwischen der Menge A und B liegt: A ist die Menge Na_2CO_3, welche bei gewöhnlicher Temperatur reagiert, B die, welche beim Kochen in Ggw. von überschüssigem Na_2CO_3 reagiert. Für die Praxis ist eine Sodamenge zu wählen, welche fast vollständig mit den gelösten Chloriden und Sulfaten reagiert, so daß nur eine ganz geringe Menge, höchstens 10 g im cbm, freien Na_2CO_3 im W. zurückbleibt. Man hat also die Menge verschieden zu bemessen, und zwar je nach den Zeit- und Temperaturbedingungen, unter welchen die Reinigung des Wassers erfolgen soll. Wenn das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gereinigt werden soll, so wird Q nahe bei A liegen, geschieht es dagegen in der Siedehitze, so nähert sich Q der Menge B. *Tl.*

v. Feilitzsch. Über eine neue Methode der Eisenbestimmung im Grundwasser[2]). — Um sehr geringe Mengen Eisen im Grundwasser bestimmen zu können, benutzt Vf. Filterröhren, welche etwa 5 cm hoch mit eisenfreier Watte gestopft werden. Nachdem die Watte mit destilliertem Wasser angefeuchtet worden ist, werden 100 ccm des zu untersuchenden Wassers zur Filtration gebracht, etwas Luft durchgesaugt, um die Eisenoxydulverbb. zu oxydieren, und schließlich werden 10 ccm angesäuerte Rhodankaliumlösung aufgegossen. Bei Ggw. von Eisen entsteht eine mehr oder weniger starke Rotfärbung der Watte. Die Watte wird ausgewaschen und die Lsg. kolorimetrisch bestimmt. *L.*

H. B. Pulsifer. Die Bestimmung geringer Mengen Ferrieisen mittels Acetylaceton, speziell bei Wasseranalysen angewendet[3]). — Combes[4]) beschreibt die Darst. von Acetylaceton und seiner Verbb.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 108—110. — [2]) J. f. Gasbel. 47, 503. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 967—975. — [4]) Compt. rend. 105, 868; JB. f. 1887, S. 1423.

mit Metallsalzen, besonders mit Ferrisalzen, mit denen es eine intensive Rotfärbung hervorruft. Der Vf. hat die Grenzen und Bedingungen für das Eintreten dieser Rk. geprüft und mit den anderen gebräuchlichen Fe-Bestimmungsmethoden verglichen: Die beste aller Methoden zur quantitativen Bestimmung des Fe bleibt die Rk. mit Rhodankalium; sie gestattet noch einen Nachweis von 0,000 000 04 g Fe, ist aber dadurch erschwert, daß die Färbung nach kurzem Stehen verblaßt. Die mit Acetylaceton ist gleichfalls eine gute Methode, es lassen sich damit noch 0,000 003 g Fe nachweisen und die Färbung hat hier den Vorzug, nicht durch geringe Mengen anderer Substanzen beeinflußt zu werden. Um Fe nach dieser Methode bei Wasseranalysen zu bestimmen, dampft man 100 ccm des W. zur Trockne und zerstört alle organische Substanz durch H_2SO_4 und HNO_3. Man nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen verd. H_2SO_4 und einem Tropfen HCl auf, filtriert in eine Porzellanschale, oxydiert mit H_2O_2 oder HNO_3, dampft zur Trockne, verjagt die überschüssige Säure, nimmt mit W. auf, spült in ein Nesslersches Rohr, fügt 2 ccm 0,5 proz. Acetylaceton hinzu und füllt zur Marke auf. Bei Anwesenheit größerer Fe-Mengen ist das Abdampfen der Säure unnötig, man verdünnt dann die Lsg. auf 500 bis 1000 ccm und nimmt davon einen aliquoten Teil. Man vergleicht dann die Färbung mit der, welche eine Fe-Lsg. von bekanntem Gehalt an Fe hervorruft. Für ständigen Gebrauch werden verschieden starke Vergleichslsgg. hergestellt. Für genaue Bestimmungen müssen die Versuchsbedingungen in bezug auf die Reagenzienmengen gleich sein. *Tl.*

G. Baumert und P. Holdefleiß. Nachweis und Bestimmung des Mangans im Trinkwasser[1]). — Das von L. W. Winkler stammende Verfahren zur Bestimmung von O im Trinkwasser, welches die Gleichungen $2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3$ und $2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 6\,H_2O + 2\,J$ als Grundlage hat, und wobei die dem gelöst gewesenen O äquivalente Menge J mittels Thiosulfat austitriert wird, benutzten die Vff. in sinngemäßer Umkehrung zur Bestimmung von Mn in W., indem eine abgemessene Wassermenge mit jodkaliumhaltiger Natronlauge und Luft geschüttelt, mit HCl angesäuert und wie oben titriert wurde. Man verfährt genau folgendermaßen: 100 ccm einer beliebigen, aber genau bekannten $MnCl_2$-Lsg. (etwa 10 mg im l) werden in einer Flasche mit Glasstopfen mit 5 ccm 10%iger NaOH-Lsg. und dann mit 5 ccm 10%iger KJ-Lsg. kräftig durchgeschüttelt, unter weiterem Schütteln mit so viel konz. HCl versetzt, bis der dunkelbraune flockige Niederschlag sich zu einer klaren gelben Fl. aufgelöst hat. Nach Zusatz von 2 ccm frisch bereiteter Stärkelsg. titriert man mit n/1000-Natriumthiosulfatlsg. (0,25 bis 0,30 g im l) auf verschwindende Blaufärbung, wobei 1 ccm der Lsg. noch 0,05319 mg Mn anzeigt. In analoger Weise wird bei der Mn-Bestimmung im Trinkwasser verfahren, nachdem man den Mn-Gehalt annähernd durch folgende 2 Vorproben ermittelt hat. 1. 10 ccm des W. werden mit einigen Tropfen Ammoniumpersulfatlsg. (10%ig), verd. HNO_3 und etwas überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. versetzt; sofortige oder nach einigen Minuten eintretende Rotfärbung zeigt einen Gehalt von etwa 0,5 mg Mn im l an.

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 177—181.

Bleibt die Reaktion aus, so schüttelt man 2. 10 ccm des W. nach Zusatz von etwas KOH und KJ kräftig durch und fügt HCl und Stärkelsg. hinzu; sofortige Blaufärbung zeigt bis unter 0,1 mg Mn im 1 an. Je nach dem Ausfall der Vorprobe werden 250 bis 500 oder 500 bis 1000 ccm des zu untersuchenden W. nach Zusatz von 1 ccm konz. HCl in einer Porzellanschale auf weniger als 100 ccm eingedampft, wobei gegen Ende zur Abscheidung von Fe geschlämmtes ZnO oder $BaCO_3$ zugesetzt wird; man filtriert in die Titrierflasche und wäscht bis auf 100 ccm auf und verfährt nach Zusatz von 5 ccm NaOH-Lsg. genau wie oben. Nebenher wird mit destilliertem W. ein blinder Versuch ausgeführt, um sich von der Reinheit der Reagenzien zu überzeugen. Die Methode gibt vorzügliche Resultate und ist bei verhältnismäßig kleinen Mengen anwendbar. *Tl.*

C. Guldensteeden-Egeling. Die Aufnahme von Blei durch Wasser[1]). — Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme, daß gelöste Ca-Salze Bleiröhren mit einer unl. Schicht überziehen und dadurch die Lsg. des Pb hindern, weist Vf. nach, daß das stark kalkhaltige W. eines gewöhnlichen Brunnens 1,5 mg Pb im 1 enthielt. Das Ca war aber hauptsächlich als $CaSO_4$ und zum geringeren Teile als $CaCO_3$ vorhanden. Es ist der Schluß zu ziehen, daß die Fähigkeit, eine unlösliche Schicht zu bilden, nur den Carbonaten, nicht den Sulfaten zukommt. *Ba.*

P. Buttenberg. Zur Bestimmung der bleilösenden Wirkung des Trinkwassers[2]). — Vf. prüfte das Verfahren von Ruzicka[3]) zur Bestimmung des von Trinkwasser aus Bleiröhren gelösten Pb, welches darin besteht, daß das Bleirohr mit dem betreffenden Wasser in vollkommen ohne Luftraum angefüllten, wohlverschlossenen Cylindern längere Zeit belassen, und in der Lsg. das Pb mit H_2S kolorimetrisch bestimmt wird. Er fand, daß das Verfahren sehr brauchbar ist, namentlich wenn das Wasser öfter erneuert wird und die Probenahme unter möglichst geringem Luftzutritt geschieht, und daß selbst gasfreies dest. W. beträchtliche Mengen Pb aufnimmt. Durch gewisse Zusätze kann die bleilösende Wirkung des W. beseitigt werden. *Ltm.*

Ruppin. Bestimmung des Permanganatverbrauches eines viele Chloride enthaltenden Wassers[4]). — Zur Bestimmung des Reduktionsvermögens eines W. nach den „Vereinbarungen“[5]) schlägt der Vf., wenn es sich um ein W. mit 1 und mehr Proz. Salzgehalt handelt, eine Änderung vor, welche darin besteht, daß nach beendeter Oxydation, die in der vorgeschriebenen Weise ausgeführt wird, auf 60° abgekühlt und angesäuert wird und nach dem Verschwinden der roten Farbe des Permanganates 5 ccm KJ-Lsg. zugegeben werden; es wird weiter auf Zimmertemperatur abgekühlt und mit n/100-Thiosulfatlsg. titriert. *Tl.*

C. Lenormand. Die Bestimmung der organischen Substanzen in Wässern. Unzulässigkeit des Filtrierens durch Papier vor der Analyse[6]). — Der Vf. hat gefunden, daß sowohl Süß- als Salzwasser beim Filtrieren durch Papierfilter aus diesen organische Substanz aufnehmen,

[1]) Pharm. Weekblad 41, 561—562; Ref. Chem. Centr. 75, II, 669. — [2]) Gesundheits-Ing. 26, Nr. 15; Ref. Chem. Centr. 75, I, 535—536. — [3]) Arch. f. Hyg. 41, 23. — [4]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 418. — [5]) Heft 3, 677. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 31, 139—141.

daß dasselbe Filter bei andauerndem Waschen mit demselben Wasser immer weniger organische Substanz abgibt, daß es aber sehr vieler Waschungen bedarf, um dabei zu einem konstanten Wert und somit zu genauen Resultaten zu gelangen. Daher soll man ein Wasser vor der Analyse niemals filtrieren, sondern es absitzen lassen und die Probe möglichst vorsichtig mit einer Pipette entnehmen. *Tl.*

A. Beythien, H. Hempel und L. Kraft. Beitrag zur Kenntnis des Vorkommens von Crenothrix polyspora in Brunnenwässern[1]). — Von dem gefürchteten sogenannten Eisenpilz war bisher nur bekannt, daß ein Fe-Gehalt des W. für sein Auftreten und Wachstum nötig sei. Die Vff. haben Wasserproben aus 11 Brunnen in Tolkewitz teilweise nach der Raumerschen Methode untersucht. Die Untersuchungen der organischen Wucherungen in den Brunnen des Tolkewitzer Wasserwerkes, die aus stark inkrustierten Crenothrixfäden zusammengesetzt waren, ergaben die Anwesenheit großer Mengen von Mn. Die Mn-Bestimmungen der Wässer selbst geschahen nach der Methode von v. Knorres[2]). Es wurde festgestellt, daß die Brunnen mit gänzlich Mn-freiem W. innerhalb eines Jahres von der Crenothrix völlig verschont blieben, während sich in denen mit Mn-reichem W. starke Wucherungen des Pilzes zeigten, so daß nachgewiesen sein dürfte, daß das Wachstum der Crenothrix durch den Mn-Gehalt des W. gefördert wird. *Tl.*

C. A. Neufeld. Über das Auftreten von Manganausscheidungen in Brunnenwasser[3]). — Es existieren 3 Arten von Crenothrix: 1. Cr. polyspora, die Ferrihydrat abscheidet, 2. Cr. ochracea, die Al und etwas Fe abscheidet, 3. Cr. manganifera, die Mn abscheidet. Vf. kommt zu der Überzeugung, daß es sich in allen angeführten Fällen nicht um Crenothrix polyspora, sondern um Cr. manganifera handelt, deren Vorkommen demnach nicht so selten wäre (vgl. vorst. Ref.). *Tl.*

E. Merck, Darmstadt. Verfahren zur Darstellung von hoch konzentriertem chemisch reinem Wasserstoffsuperoxyd. [D. R.-P. Nr. 152173][4]). — Das Verfahren zur Darst. von konz. reinem H_2O_2 besteht in der direkten Dest. des aus Na_2O_2 und H_2SO_4 erhaltenen Rohwasserstoffsuperoxyds ohne vorherige Entfernung des gelösten Na_2SO_4. *Bsch.*

G. Bredig und M. Fortner. Palladiumkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds[5]). — Die Vff. haben mit der früheren Anordnung die Gültigkeit des von Bredig und Müller von Berneck[6]) für die Platinkatalyse festgestellten Zeitgesetzes auch für die Palladiumkatalyse bewiesen. Es ist $K = \frac{1}{t \,.\, 0{,}4343} \cdot lg \frac{a}{a - x}$, worin K die Konstante des Zeitgesetzes, a die ursprüngliche Konz., x die umgewandelte Menge des *Wasserstoffsuperoxyds* pro l und t die Reaktionsdauer in Minuten bedeutet. Die umfangreichen Versuche erstreckten sich auf den Einfluß von Alkali und Säure, der Menge des Pd, auf die Aktivierung des Pd durch H, durch CO, durch Zusatz von J, H_2S, $HgCl_2$, HCN und AsH_3 bei der Palladiumkatalyse, wobei die als Katalysator dienende kolloidale

[1]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 215—221. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. 14, 1149 u. 16, 905; JB. f. 1903, S. 606. — [3]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 7, 478—479. — [4]) Patentbl. 25, 1009. — [5]) Ber. 37, 798—810. — [6]) Zeitschr. physik. Chem. 31, 258 (1900).

Palladiumfl. durch elektrisches Zerstäuben eines 1 mm starken Palladiumdrahtes unter n/1000-NaOH nach Bredig hergestellt wurde. *Tl.*

John Albert Newton Friend. Die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Kaliumpersulfat mittels Kaliumpermanganat[1]. — Beim Titrieren von H_2O_2 durch Permanganatlsg. erhält man bei Anwesenheit von Kaliumpersulfat stets zu kleine Werte. Der Vf. zeigt nun, daß die zur Fertigtitration benötigte Menge $KMnO_4$ abnimmt, je mehr Zeit beim Titrieren vergeht, je größer die Konz. an Persulfat, je geringer die Totalkonz. und die vorhandene Menge an freier H_2SO_4 ist. Man erhält aber unter günstigen Bedingungen recht genaue Resultate, und dazu ist erforderlich möglichst schnelle Titration in recht konz. Lsg. bei Ggw. von sehr viel überschüssiger H_2SO_4. *Tl.*

John Albert Newton Friend. Notiz über den Einfluß von Kaliumpersulfat auf die Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd[2]. — Der Vf. hat in einer früheren Mitteilung gezeigt[3]), daß eine genaue Bestimmung von H_2O_2 durch Titration mittels $KMnO_4$ nicht möglich ist, wenn zugleich $K_2S_2O_8$ zugegen ist. Um die Ursachen dieser Erscheinung zu ergründen, wurden bekannte Mengen H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ gemischt und einmal mit wechselnden Geschwindigkeiten mittels $KMnO_4$ titriert, das andere Mal mit einer bestimmten Menge $FeSO_4$ in saurer Lsg. versetzt, zum Sieden erhitzt, um das $K_2S_2O_8$ zu zerstören, und das überschüssige $FeSO_4$ mit $KMnO_4$ zurücktitriert. Dabei zeigte sich, daß für jedes Mol. H_2O_2, das bei der Titration zu wenig gefunden wurde, auch ein Mol. $K_2S_2O_8$ verschwindet, und eine Rk. zwischen H_2O_2 und $K_2S_2O_8$ nach folgender Gleichung anzunehmen ist: $H_2O_2 + K_2S_2O_8 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + O_2$. Da diese Rk. jedoch nur so langsam vor sich geht, daß sie sich bei schneller Titration kaum bemerkbar machen dürfte, so muß zur Erklärung der obigen Resultate eine katalytische Beschleunigung durch bei der Titration vorübergehend gebildete Manganoxyde angenommen werden. *Tl.*

Paul Plauès. Kolorimetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds[4]. — H_2O_2 reagiert auf eine Lsg. von KJ in Ggw. von H_2SO_4 nach der Gleichung: $2KJ + H_2O_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O + J_2$. Wenn man die durch eine gewisse Menge H_2O_2-Lösung entstehende Färbung von freigemachtem J mit einer solchen von n/10-J-Lsg. vergleicht, kann man daraus die vorhandene Menge H_2O_2 berechnen. Zunächst wird ein annähernder Vorversuch ausgeführt, indem die Färbungen von 5 ccm der betreffenden H_2O_2-Lsg. mit 3 ccm einer 10%igen KJ-Lsg. und 1 ccm H_2SO_4 (8:10) und von 3 ccm einer n/10-J-Lsg. durch Zugabe gemessener Wassermengen gleich stark abgetönt werden. Dann erfolgt der genaue Vergleich mittels des Kalorimeters von Dubosc und Berechnung in bekannter Weise. *Tl.*

Halogene.

Henri Moissan. Neue Untersuchungen über die Dichte des Fluors[5]. — Für die Dichte des *Fluors* hatte Vf. den Wert 1,260 ge-

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 597—602. — [2]) Daselbst, S. 1533—1535. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) J. Pharm. Chim. [6] **20**, 538—541. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 993—997; Compt. rend. **138**, 728—732.

funden. Dieser Wert weicht von dem theoretischen, 1,316, erheblich ab, und Brauner hatte diese Differenz damit zu erklären versucht, daß das Gas eine gewisse Anzahl freier Atome Fluor neben Fluormoll. enthalte. Um diese Frage zu lösen, wurden neue Bestimmungen der Dichte unter veränderten Versuchsbedingungen angestellt. Als Mittel aus vier Untersuchungen ergab sich nunmehr für die Dichte des Fluors der Wert 1,31 in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten. Auf Grund dieser Zahlen muß man demnach die Annahme von der Anwesenheit freier Atome im Gase fallen lassen. *H. R.*

Geoffrey Martin. Analogie zwischen Fluor und Sauerstoff [1]). — *Fluoride* gleichen häufig mehr den Oxyden als den Chloriden. Die Bildungswärme der Fluoride steht den Oxyden näher als den Chloriden. Sauerstoff und Fluor bilden häufig Verbb., in denen das mit ihnen verbundene Element eine höhere Valenz äußert. Die Elemente, deren Oxyde unbeständiger sind als die Chloride, bilden auch unbeständige Fluoride. Fluoride und Oxyde von Metalloiden sind meist flüchtiger als die Chloride; die Metallverbb. verhalten sich umgekehrt. Diese Ergebnisse werden von dem Vf. benutzt, um einen Zusammenhang zwischen innerer chemischer Kraft und leichter Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit hervorzuheben. *Hz.*

Otto Ruff und Wilhelm Plato. Über die Darstellung und die physikalische Beschaffenheit einiger neuer Fluorverbindungen [2]). — Nach einem einfachen Verfahren werden die Chloride einiger Metalle unter völligem Ausschluß von Wasser mit wasserfreier Flußsäure behandelt. Zwischen den Chloriden und der Flußsäure tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine umkehrbare Rk. ein: $x(HF)_2 + MCl_n \rightleftarrows MF_n + 2xHCl$, welche bei genügendem Flußsäureüberschuß bis zur vollständigen Fluorierung führt. Auf diese Weise werden u. a. dargestellt: *Titantetrafluorid*, TiF_4, *Antimonpentafluorid*, SbF_5, gemischte Antimon-, Tri- und Pentafluoride, *Zinntetrafluorid*, SnF_4. Auffällig ist, daß die Dichten der Fluoride gegenüber denen der Chloride unverhältnismäßig hohe sind; der Grund hierfür scheint darin zu liegen, daß die große Affinität des Fluors zu den übrigen Elementen eine besonders starke Verringerung des Molekularvol. der Fluoride zur Folge hat. *H. R.*

J. Brand. Gummischläuche und Fluorammonium [3]). — Das in der Brauereipraxis häufig als Desinfiziens gebrauchte *Fluorammonium* ist ohne schädigende Wirkung auf Gummischläuche und Glasuren. Bei einigen Fällen, wo sich in den Schläuchen Risse zeigten und die Asche der korrodierten Schlauchteile fluorhaltig war, lag der Grund für die Schädigung wahrscheinlich daran, daß zuerst aus nicht aufgeklärten Ursachen die Sprünge entstanden waren und sich erst dann in diese fluorhaltige Stoffe abgesetzt hatten. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß Schläuche, welche als Füllmaterial Stoffe enthalten, die sich mit Flußsäure verbinden, von dem Fluorid angegriffen werden. — Das für die Desinfektion brauchbarste Fluorammonium ist das saure Salz, dessen Bestimmung titrimetrisch erfolgen kann. Dabei wird allerdings die

[1]) Chem. News 89, 49—52. — [2]) Ber. 37, 673—683. — [3]) Zeitschr. f. ges. Brauw. 27, 115—117; Ref. Chem. Centr. 75, I, 984—985.

Kieselflußsäure mitbestimmt, was aber nicht schadet, da dieselbe auch desinfizierend wirkt. Als geeignete Lauge zur Bestimmung dient $^1/_5$ n-Barytlauge und als Indikator Lackmus. Die benutzten Gefäße müssen einen Überzug von Lack oder Paraffin erhalten. Auch die Ammoniakbestimmung liefert gute Anhaltspunkte. Die Fluorammoniumpräparate von verschiedener Herkunft sind verschieden gut. *Hz.*

J. Katz. Die Titration der Flußsäure und Kieselflußsäure [1]). — Reine *Flußsäure* ist mit Phenolphtaleïn als Indikator leicht titrimetrisch genau zu bestimmen, bei technischer Flußsäure aber, die nicht unerhebliche Mengen Kieselflußsäure enthält, ist der Endpunkt der Titration nicht einwandfrei zu erkennen, weil durch die Lauge die Kieselflußsäure allmählich in Flußsäure zersetzt und mit titriert wird, was sich dadurch zu erkennen gibt, daß beim Laugenzusatz Rotfärbung eintritt, die nach einiger Zeit wieder verschwindet, bei weiterem Laugenzusatz wieder Rotfärbung, die wieder verschwindet usw. Da die Kieselflußsäure meistens wertlos ist, so ist eine Methode wichtig, um eine Titration der Flußsäure allein zu bewerkstelligen. Dazu schlägt der Vf. nach mancherlei vergeblichen Versuchen folgenden Weg vor: Zuerst wird ein bestimmtes Quantum der zu untersuchenden Lsg. mit Phenolphtaleïn bis zur endgültigen Rotfärbung titriert und die Gesamtacidität als Flußsäure berechnet. Dann wird ein gleiches Quantum Lsg. mit A. versetzt und wieder mit Kalilauge titriert. Bei der ersten Titration findet eine vollständige Zers. der Kieselflußsäure statt, und es werden 6 KOH auf $1\,H_2SiF_6$ gebraucht; im zweiten Falle wird dagegen K_2SiF_6 gebildet. Es muß also im zweiten Falle weniger Lauge als im ersten verbraucht werden, und es kann aus der Differenz die vorhandene Menge Kieselflußsäure berechnet werden. Rechnet man diese Menge in Flußsäure um und subtrahiert sie von der Acidität nach der ersten Titration, so erhält man den Gehalt an Flußsäure. *Hz.*

Karl Daniel. Über die quantitative Bestimmung des Fluors in den Fluoriden. Kritische Untersuchungen über das Verfahren von Wöhler-Fresenius [2]). — Das Fluor der *Fluoride* wird vermittelst des Wöhler-Freseniusschen Verfahrens quantitativ in Siliciumtetrafluorid übergeführt. Das von Fresenius zur Messung des entwickelten Siliciumtetrafluorids benutzte Verfahren ist vollkommen zuverlässig und wird zweifellos von keiner anderen Methode übertroffen. Fresenius hat seine Methode ausdrücklich auch zur Analyse fluorhaltiger Silikate empfohlen; von verschiedener Seite ist aber bereits hervorgehoben worden, daß Fluorbestimmungen in Silikaten nur nach Rose ausgeführt werden können. Die Begründung dieser Einschränkung beruht im wesentlichen auf partiellen Substitutionsvorgängen der Kieselsäure durch Fluorwasserstoff. Ist bei der Einw. von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd der Fluorwasserstoff im Überschuß, so führt die Rk. glatt zu SiF_4; ist aber das SiO_2 im Überschuß, so erfolgt eine partielle Fluorierung der Kieselsäure, und es resultiert ein nicht flüchtiges Substitutionsprodukt etwa von der Zus. $SiOF_2$. Die Richtigkeit dieser Anschauung wurde dadurch bestätigt, daß die entwickelten SiF_4-Mengen

[1]) Chemikerzeit. 28, 356, 387—389. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 257—306.

im Verhältnis der Abnahme des Zuschlages an amorpher Kieselsäure bzw. der Anreicherung des Fluorwasserstoffs anwachsen. Gegen verschiedene Kieselsäuresorten verhält sich Flußsäure verschieden; am besten reagiert Bergkristall, wenn er als äußerst feines Pulver zur Verwendung kommt. *Hz.*

E. Deladrier. Über die Bestimmung des Fluors [1]). — Zur Bestimmung löslicher *Fluoride* empfiehlt Vf. die folgenden zwei Methoden: Die ammoniakalische Fluoridlsg. wird mit konz. Chlorlithiumlsg. gefällt und als Lithiumsulfat gewogen, oder man fällt mit siedender Thoriumchloridlsg., erhitzt den Niederschlag mit Ammoniumnitrat und wägt als Thoriumoxyd $Th O_2$. — Unlösliche Fluoride werden mit Quarzpulver und Schwefelsäure versetzt und unter Durchleiten von trockener Luft auf 160° erhitzt. Die entweichenden Gase werden durch eine Kugel mit gefälltem $Si O_2$ geschickt und in einem Erlenmeyerkolben, der Quecksilber und Wasser enthält, aufgefangen. Nach 3 stündiger Dest. ist das Fluorid zersetzt, und im destillierten W. des Erlenmeyers findet sich eine der Flußsäure äquivalente Menge Kieselfluorwasserstoffsäure, die nach Filtration des beigemengten $Si O_2$ mit Thoriumchlorid gefällt und nach 24 stündigem Stehen als Thoriumfluorsilikat auf gewogenem Filter bestimmt wird. *Hz.*

H. Ditz und B. M. Margosches, Brünn. Verfahren zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure und Luft bzw. Sauerstoff. [D. R.-P. Nr. 150 226] [2]). — Ein Salzsäure-Luft-Gemisch bzw. Salzsäure-Sauerstoff-Gemisch beliebiger Zus. wird über eine auf eine Temperatur von 300 bis 600° erhitzte Kontaktmasse, bestehend aus Oxyden oder Salzen, insbesondere den Chloriden der seltenen Erden (Th, C, La, Praseodym, Neodym, Ytt. usw.) für sich allein oder in beliebigen Mischungsverhältnissen, geleitet. Hierbei wird zweckmäßig ein besonders geeignetes Kontaktmaterial angewendet, welches erhalten wird durch Überführung in die Chloride des bei der Fabrikation der Th-Salze abfallenden Oxalats oder eines anderen Gemisches der seltenen Erden. Auch kann man den nach Abscheidung des größten Teiles des Cers aus dem Oxalat oder einem anderen Gemische der bei der Fabrikation der Thor-Salze abfallenden seltenen Erden verbleibenden Rückstand (bestehend aus den übrigen seltenen Erden, wie La, Neodym, Praseodym usw., neben wenig Cer) nach erfolgter Umwandlung in die Chloride als Kontaktmaterial verwenden. *Bsch.*

Henri Moissan und Binet du Jassoneix. Untersuchungen über die Dichte des Chlors [3]). — Hierüber wurde im vorigen Jahre bereits berichtet [4]). *H. R.*

R. Knietsch. Über die spezifische und Verdampfungswärme des flüssigen Chlors [5]). — Vf. erläutert an der Hand einer Zeichnung den App. und die Arbeitsweise zur Bestimmung der spez. und Verdampfungswärme, die noch nicht veröffentlicht sind. Die Resultate sind folgende:

---

[1]) Chem. Weekblad **1**, 324—327; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1104—1105. — [2]) Patentbl. **25**, 611. — [3]) Bull. soc. chim. **31**, 997—1001; Ann. chim. phys. [8] **1**, 145—159. — [4]) JB. f. 1903, S. 319. — [5]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 672—673.

Spez. Wärme des Cl zwischen 0 bis 24° $l = 0{,}2262$, Verdampfungswärme bei — 22° $l = 67{,}38$ Cal. pro 1 kg Cl, bei + 8° $l = 62{,}7$ Cal. Die Resultate stimmen mit den theoretisch berechneten gut überein. *Bsch.*

Ch. H. Burgess und D. L. Chapman. Photochemisch aktives Chlor [1]). — Vff. beweisen experimentell, daß eine *Chlor*lsg. sich entweder in einem aktiven oder nicht aktiven Zustande befindet, wobei unter Aktivität die höhere Reaktionsfähigkeit verstanden wird, und ferner, daß die Induktionsperiode, d. h. die Zeit von der ersten Einw. des Lichtes bis zum Eintritt der konstanten Reaktionsgeschwindigkeit, nur vom Zustande des Chlors abhängt. *Hz.*

D. L. Chapman und C. H. Burgess. Über aktives Chlor [2]). — Gasförmiges *Chlor* kann aktiv gemacht werden durch den Einfluß des Lichtes, durch Erhitzen auf 100° und folgende Abkühlung und durch dunkle Entladung. Eine wäss. Chlorlsg. wird aktiv durch Licht, durch Erhitzen auf 100° und durch Berührung mit aktivem Chlor. Eine aktive wäss. Chlorlsg. verliert an der Luft in offenen Gefäßen ihre Aktivität sehr langsam. Eine Lsg. von aktivem Chlor behält ihre Aktivität auch nach dem Auspumpen im Vakuum. *Hz.*

Joseph William Mellor. Die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Einwirkung der dunkeln Entladung auf Chlor [3]). — Setzt man Chlor vor seiner Rk. mit Wasserstoff der dunkeln Entladung in einer Ozonröhre oder dem Licht einer Acetylenflamme aus, so wird die Induktionszeit verkürzt; das Chlor ist also chemisch aktiv geworden. Es soll versucht werden, den aktiven Bestandteil zu isolieren. *Hz.*

J. W. Mellor. Die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff [4]). — Die Induktionsperiode (s. vor. Ref.) wird von der Temperatur beeinflußt. Messungen im Intervall 3 bis 50° zeigen, daß sie mit steigender Temperatur sinkt; über 38° werden die Resultate undeutlich, wahrscheinlich infolge der höheren Dampfspannung. Ein weiteres Experiment zeigt, daß die größere Aktivität des belichteten Chlors innig mit der Ggw. von Feuchtigkeit zusammenhängt. Bei scharf getrocknetem Chlor war gar keine oder nur eine sehr geringe Verkürzung der Induktionsperiode wahrnehmbar. *Hz.*

P. V. Bevan. Temperatureffekt bei der Vereinigung von Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluß des Lichtes [5]). — Photochemische Rkk. haben einen geringeren Temperaturkoëffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit als andere Rkk. Bei der Chlorknallgasrk. kommt noch in Betracht, daß sich mit der Temperatur die Dampfspannung des die Rk. beschleunigenden Wassers ändert. Die endgültige Geschwindigkeit (nach Ablauf der Induktionsperiode) betrug in bestimmtem Maße bei 11° 22, bei 30,5° 31, bei 46° 38, bei 60° 56. Die einfache van 't Hoffsche Beziehung zwischen Geschwindigkeit und Temperatur gilt hier nicht. Dagegen steht die Annahme von Molekularaggregaten oder einer besonderen Molekelgattung wenigstens qualitativ mit den Beobachtungen im Einklang, wobei aber unentschieden bleibt, worin sich diese Molekeln

---

[1]) Chem. News 89, 152. — [2]) Daselbst 90, 170—172. — [3]) Daselbst 89, 296. — [4]) Daselbst 90, 152. — [5]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, V, 398—405; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1471—1472.

von anderen unterscheiden. Je höher die Temperatur ist, desto weniger scheinen solche besondere Molekeln zu bestehen. *Hz.*

Ernst Murmann. Über Zersetzung der Salzsäure [1]). — Vf. machte schon vor längerer Zeit die Beobachtung, daß *Salzsäure*, dem hellen Tageslichte (ohne Sonne) ausgesetzt, deutlich nach Chlor roch und Jodkaliumstärkepapier nach dem Verdünnen mit W. bläute. Weitere Versuche ergaben, daß das Licht die Zers. hervorruft, da die im Dunkeln bewahrte Säure keine Rk. zeigte, obgleich auch in diesem Falle Verdampfung und Kondensation eingetreten waren. Direktes Sonnenlicht bewirkt die Zers. in ganz geringem Maße, viel weniger, als man erwarten würde. *Dz.*

F. A. Gooch und F. M. Mc. Clenahan. Das Verhalten typischer wasserhaltiger Chloride beim Erhitzen in Chlorwasserstoffsäure [2]). — Auf die Entwässerung von $BaCl_2 . H_2O$ scheint HCl ohne Einfluß zu sein, solange die Versuchstemperatur nicht über 100° steigt. Bei der Entwässerung von $MgCl_2 . 6 H_2O$ scheint HCl keinen oder nur einen geringen Einfluß auf den Verlust des ersten Drittels Wasser zu haben, das bereits bei 100° abgegeben wird. Bei 100 bis 130° wird die Entwässerung durch HCl eingeschränkt; über 130° scheint die Entwässerung durch HCl gefördert zu werden. Die hydrolytische Dissoziation des Salzes ist weder in Luft, noch in HCl unterhalb 200° sehr ausgesprochen. Die Entwässerung von $AlCl_3 . 6 H_2O$ wird durch HCl bis 130° verhindert. Oberhalb dieser Temperatur findet — ebenso wie in Luft über 100° — gleichzeitiger Verlust von Wasser und HCl statt. Die Erscheinung der Entwässerung wasserhaltiger Chloride findet eine Erklärung durch die Hypothese, daß es leicht abspaltbare Wassermolekeln gibt, die äußerlich gebunden sind, und schwerer abspaltbare, die dem Molekularkomplex durch vierwertigen Sauerstoff zugehören. *Hz.*

H. L. Wells. Die Zusammensetzung von Doppelhalogensalzen [3]). — Die von Ephraim [4]) gegebenen Regeln über die Zus. von Doppelhaloidsalzen sind nicht allgemein gültig. Soweit sie für einige Verbindungsreihen gelten, sind sie bereits früher vom Vf. und seinen Mitarbeitern ausgesprochen worden. Die Ansicht von Ephraim, daß das Salz $7 RbCl\, 3 SbCl_3$ unrein und nach der Formel $2 RbCl SbCl_3$ zusammengesetzt ist, ist zurückzuweisen. *Hz.*

W. Nernst und J. Sand. Zur Kenntnis der unterchlorigen Säure. I. Elektromotorisches Verhalten [5]). — *Unterchlorige Säure* in wäss. Lsg. kann einerseits Sauerstoff abspalten: $2 HOCl = 2 HCl + O_2$, andererseits reagiert die so gebildete Salzsäure mit der unterchlorigen Säure: $HOCl + HCl = H_2O + Cl_2$. Aus dem letzteren Gleichgewicht zwischen Chlor und Wasser läßt sich das Potential aller Lsgg. berechnen, die unterchlorige Säure oder ihre Salze enthalten; jedoch ergeben nur solche Lsgg. genau die theoretischen Werte, welche eine bestimmte Menge freier unterchloriger Säure enthalten. Diese Erscheinung wird darauf zurückgeführt, daß die Platinelektroden lediglich durch primären

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 272. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 24—38; Sill. Amer. J. [4] **17**, 365—376. — [3]) Amer. Chem. J. **31**, 395—398. — [4]) Ber. **36**, 1177, 1815, 1912; JB. f. 1903, S. 252, 439. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **48**, 601—609.

Zerfall der HClO-Moll. mit Sauerstoff beladen und so polarisiert werden. Die primär polarisierende Molekülgattung muß also stets in hinreichender Konz. vorhanden sein. *H. R.*

J. Sand. Die Stärke der unterchlorigen Säure. II [1]). — Zur Bestimmung der Stärke von *unterchloriger Säure* wird folgender Weg eingeschlagen. Eine Lsg., die aus äquivalenten Mengen an HOCl und NaOH hergestellt wurde, wird mit CO_2 bei Atmosphärendruck gesättigt. Sie wird ebensoviel Mole H_2CO_3 pro Liter enthalten wie reines Wasser. Wegen des Gehaltes an Hydroxylionen wird sie mehr CO_2 aufnehmen, und die Gewichtszunahme beim Sättigen mit CO_2 ergibt die Konz. von $HCO_3' + H_2CO_3$. Letztere ist bekannt und die Konz. der Bicarbonationen ist gleich der Konz. der in Freiheit gesetzten undissoziierten unterchlorigen Säure. Die Konz. der Hypochloritionen ist gleich der Differenz aus den Konzz. von Natrium- und Bicarbonationen. Die auf diese Weise ermittelte Dissoziationskonstante der unterchlorigen Säure ergibt sich bei 17° zu $K = 3{,}7 \cdot 10^{-8}$. *H. R.*

Emil Abel. Theorie der Hypochlorite [2]). — Vf. berechnet den O_2-Druck, der sich über einer an ClO'- und Cl'-Ionen n-Lsg. entwickeln müßte, zu $2{,}5 \cdot 10^{40}$ atm. Er vergleicht den Zustand, in dem sich diese Lsg. befindet, mit dem der übersättigten Lsgg. Die Bildungsenergie ClO' ist $A^{25^0}_{ClO' \longrightarrow Cl',\, {}^1\!/_2 O_2} = 27570 + 1365 \log \frac{[ClO']}{[Cl']}$ cal. und nimmt für 1° um 47,6 cal. ab. Die theoretische Zersetzungsspannung einer n-Hypochloritlsg. beträgt 1,70 Volt. Ferner werden an Hand früherer Arbeiten die Beziehungen zwischen *Hypochlorit* und Chlorat erörtert und die Momente hervorgehoben, die für die technische Darst. von Hypochlorit nach den chemischen Verfahren von Wichtigkeit sind. *Fu.*

W. J. Hendrixson. Einwirkung von Chlorsäure auf Metalle [3]). — *Chlorsäure* ist stark dissoziiert und vermag zu oxydieren. Bei der Einw. auf Metalle kann die Säure entweder ebenso wie Salzsäure infolge ihrer Wasserstoffionen lösend wirken oder als Oxydationsmittel reagieren. Die Art der Wirkung hängt von der Natur des Metalles und der Konz. der Säure ab. Von den untersuchten Metallen löst sich keins ohne eine teilweise Reduktion der Säure, dagegen lösen sich einige Metalle ohne Wasserstoffentw. Die Arbeit bringt viele Einzelheiten über die Einw. von Chlorsäure auf K, Na, Mg, Zn, Al, Fe, Cu, Cd, Ag. *Hz.*

Siemens und Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Darstellung von halogensauren Salzen durch Elektrolyse von Halogensalzlösungen. [D. R.-P. Nr. 153859] [4]). — Den zu elektrolysierenden Halogensalzlsgg. werden F-Verbb. zugesetzt. *Bsch.*

F. Foerster und Erich Müller. Alkalichloridelektrolyse unter Zusatz von Fluorverbindungen [5]). — Ein der Firma Siemens und Halske patentiertes Verfahren zur Darst. halogensaurer Salze durch Elektrolyse bei Zusatz von Fluorverbb., wodurch die Halogensalze ohne Bildung von Hypohalogeniten unmittelbar zu Halogenaten oxydiert werden sollen, wird einer Prüfung unterzogen. Dabei ergibt sich, daß

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 610—614. — [2]) Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1904. 8°. 61 Seiten. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 747—757. — [4]) Patentbl. 25, 1410. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 781—783.

die Wirkung der Fluorsalze lediglich der sauren Rk. der verwendeten Fluorsalze zuzuschreiben ist; denn wie früher für den Fall einer Chloridlsg. experimentell festgestellt wurde, wird durch schwache Ansäuerung die anodische Sauerstoffentw. vermindert und die Chloratausbeute verbessert. Im vorliegende Falle wird nun die Ansäuerung durch Flußsäure bewirkt; die intermediäre Bildung von Hypochlorit durch Ggw. von Fluorionen wird dagegen keineswegs umgangen. In saurer Lsg. und in der Wärme wird allerdings die Hypochloritkonz. stark herabgemindert, wie es in dem erwähnten Patent der Fall ist, aber nicht als Folge der Fluorionen. *H. R.*

André Brochet. Die Elektrolyse der Chlorate der Alkalien und alkalischen Erden mit reiner Kupferanode [1]). — Die Rk., die sich zwischen *Chlorsäure* oder den *Chloraten* bei Ggw. einer Kupferanode abspielt, wird darauf zurückgeführt, daß sich das Kupfer unter Bildung von Cuproionen auflöst und diese letzteren sich oxydieren. *H. R.*

Max Schlötter. Bestimmung von Kohlendioxyd neben Chlor, besonders im elektrolytischen Chlor [2]). — *Chlor* wird von Hydrazin nach der Gleichung $N_2H_4 + 2\,Cl_2 = 4\,HCl + N_2$ absorbiert und kann so in der Bunteschen Bürette bestimmt werden. Die Volumabnahme, die 100 ccm Gas erfahren, ist das halbe Chlorvol. Vor der folgenden Bestimmung der Kohlensäure wird die Hydrazinlsg. möglichst aus der Bunteschen Bürette entfernt. *Hz.*

J. Pontius. Eine neue chlorometrische Methode [3]). — Diese titrimetrische Methode zur *Chlorkalk*bestimmung kann durch die Gleichungen ausgedrückt werden:

I. Lösen des Chlorkalks in Wasser:

$$6\,CaOCl_2 = 3\,CaCl_2 + 3\,Ca(OCl)_2;$$

II. Umsetzung mit Natriumbicarbonat:

$$3\,CaCl_2 + 3\,Ca(OCl)_2 + 6\,NaHCO_3 = 6\,CaCO_3 + 6\,NaCl + 6\,HOCl;$$

III. Zersetzen mit Jodkalium:

$$6\,HOCl + 6\,NaHCO_3 + 2\,KJ = 2\,KJO_3 + 6\,NaCl + 6\,CO_2 + 6\,H_2O.$$

Das Endresultat kann man auch kurz durch die Gleichung ausdrücken: $3\,CaOCl_2 + 6\,NaHCO_3 + KJ = KJO_3 + 3\,CaCO_3 + 6\,NaCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$. Auf 1 Atom Chlor kommt also $^1/_6$ Atom Jod. Es ist eine notwendige Bedingung, daß die Umsetzung des *Chlorkalks* mit dem Natriumbicarbonat vor dem Titrieren mit Jodkalium stattgefunden hat, und daß in der Fl. eine gewisse Menge Bicarbonat gelöst ist; denn nur die freie unterchlorige Säure kann Jodkalium bei Ggw. von Bicarbonat qualitativ zu Jodat oxydieren. Als Indikator dient Stärke, die beim Einfließen des Jodkaliums durch das im ersten Augenblick frei werdende Jod gebläut wird, solange noch unterchlorige Säure anwesend ist. Die Blaufärbung verschwindet beim Schütteln, indem das Jod in Jodat übergeht. Die Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit in der Methode, die in manchen Fällen geeignet sein wird, die Penotsche Methode zu ersetzen. *Hz.*

W. S. Hendrixson. Eine Methode zur Bestimmung von Chlorsäure [4]). — Metallisches Eisen red. freie *Chlorsäure* schnell auch in sehr

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 293—295; Compt. rend. **138**, 200—203. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 301—302. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 59—60. — [4]) Amer. Chem. J. **32**, 242—246.

verd. Lsg., indem Salzsäure und Ferriion entstehen. Man kann hierauf eine titrimetrische Bestimmungsmethode der Chlorsäure gründen, wenn man mit Eisen und Schwefelsäure arbeitet und die entstandene Salzsäure mit Silbernitratlsg. mißt. In gleicher Weise ist Bromsäure zu bestimmen, während Perchlorsäure gegen Eisen indifferent ist. *Hz.*

V. de Laffitte. Untersuchungen von Chloraten[1]. — Die bekannte Methode zum Nachweis von *Chloraten* mittels konz. H_2SO_4 und Anilin oder Resorcin hat den Nachteil, daß die konz. H_2SO_4 zu Nebenrkk. Anlaß gibt, welche ein sicheres Erkennen der Farben unmöglich machen. Schon früher hat Vf. salpetersaures Strychnin zum Nachweis von Chloraten angegeben, welches selbst bei Ggw. vieler anderer Substanzen intensive Rotfärbung ergibt. Er führt nun eine neue Methode zum Nachweis von Chloraten an, bei der er, wie folgt, verfährt: Zur Lsg. der Chlorate werden einige Tropfen von mit Anilin gesättigtem Wasser (1 ccm Anilin und 40 ccm H_2O) gegeben, dann fügt man HCl von 22° Bé bis zur Verdoppelung des Vol. hinzu. Es erscheint eine rotviolette Farbe, die in Dunkelblau und nach einiger Zeit in Grün übergeht. Freies Cl und Hypochlorite verhalten sich zwar ebenso wie Chlorate, doch ist dies bei Anwendung von konz. H_2SO_4 auch der Fall. Mittels der Methode konnten 0,000 06 g Chlorat in einer kalt gesättigten Nitratlsg. nachgewiesen werden. *Bsch.*

A. Kolb und E. Davidson. Über die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumchlorat[2]. — Bei der Einw. von HCl auf *Kaliumchlorat* in Ggw. von Jodkalium ist der atmosphärische Sauerstoff und besonders der in den angewendeten Fll. gelöste Sauerstoff von Bedeutung, da er eine Oxydation des Jodwasserstoffs bewirkt, die durch freies Jod beschleunigt wird. Diese Erscheinung wird vermieden, wenn man in sauerstofffreier Atmosphäre und mit sauerstofffreien Lsgg. arbeitet. Die Rk. erreicht bei gewöhnlicher Temperatur mit einem ziemlich großen Überschuß von freier Salzsäure nach ziemlich kurzer Zeit ein Ende, so daß in dieser Weise das Chlorat quantitativ bestimmt werden kann. CdJ_2 bietet vor der Anwendung des KJ keine besonderen Vorteile. Antimonchlorür oder Cerosulfat wirken nicht beschleunigend; dagegen wird die Rk. durch Wasser verlangsamt. Die oxydierende Wirkung des Luftsauerstoffs scheint nur bei nicht dissoziiertem Jodwasserstoff einzutreten; sobald man durch Wasser die Dissoziation begünstigt, geht die Oxydation zurück. *Hz.*

B. Sjollema. Reduktion von Perchlorat auf nassem Wege[3]. — *Perchlorat* wird quantitativ zu Chlorid red. durch Kochen mit Ferrohydroxyd, das man durch Zusammenbringen einer Ferrosulfatlsg. mit Natron erhält. Dabei muß ein Überschuß von Alkali sorgfältig vermieden werden. Die Umsetzung entspricht der Gleichung: $12FeO(H_2O)_x + KClO_4 = 4Fe_3O_4(H_2O)_x + KCl$. Zur Bestimmung des gebildeten Chlorids wird ohne vorherige Filtration mit Salpetersäure gekocht und in der so gewonnenen Lsg. das Chlor nach Volhard titriert. *Hz.*

Domenico Ganassini. Beitrag zum qualitativen Nachweis der Halogene Chlor und Brom[4]. — Nachweis von *Chlor.* Als Reagens

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 311—314. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1883—1887. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 127—128. — [4]) Boll. chim. farm. **43**, 153—157; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1172—1173.

dient eine Lsg. von 2 ccm Anilinöl in 8 ccm Salzsäure und 40 ccm Wasser. Ein damit befeuchteter Streifen Filtrierpapier wird durch Chlorgas bald weinrot und dann an der Luft schnell blau. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Bromiden wird das Brom zuerst durch Kaliumpermanganat und Essigsäure vertrieben. N_2O-Dämpfe färben das Papier gelbbraun, das in der Luft grünblau wird. Als zweite Rk. wird empfohlen, einen mit Bromkalium getränkten Papierstreifen nach dem Trocknen in eine ammoniakalische 0,04 %ige Fluoresceïnlsg. zu tauchen. Chlordämpfe färben den Streifen sofort rosarot. Gleichzeitig anwesende störende Bromide müssen wie oben entfernt werden. — Nachweis von *Brom*. Eine 0,4 %ige Lsg. von Fluoresceïn in 95 %igem Alkohol nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Ammoniak wird zur Befeuchtung von Filtrierpapierstreifen benutzt. Die getrockneten Streifen werden durch Brom rot. Bei Ggw. von Chlor tritt die Rötung erst nach der Einw. von Ammoniakdämpfen ein und bleibt dann gegen Essigsäuredämpfe beständig. Chlor gibt mit diesem Reagens bei Anwesenheit von Ammoniak auch eine schwache Rötung, die aber bei der Einw. von Essigsäuredämpfen verschwindet. *Hz.*

Ch. Jones. Prüfung auf Chloride in Gegenwart von Bromiden [1]). — Um kleine Quantitäten *Chlor* in Bromiden zu entdecken, empfiehlt Vf. eine kalt gesättigte Ammoniumbicarbonatlsg. Gießt man diese auf AgCl, das sich auf einem Filter befindet, so gibt das mit HNO_3 angesäuerte Filtrat eine deutliche Trübung, während es mit AgBr klar bleibt. Läßt man das Reagens unter gelegentlichem Umrühren einige Minuten einwirken, so wird bei AgCl die Trübung stärker, bei AgBr tritt eine Trübung gelegentlich selbst bei halbstündiger Einw. nicht ein. Hat man eine Trübung erhalten und ist man sich nicht klar, ob *Chlor* oder *Brom* vorliegt, so teile man das trübe Filtrat in 2 gleiche Teile und versetze die eine Hälfte mit dem Ammoniumbicarbonatreagens in schwachem Überschuß, die andere mit ebensoviel Wasser. Das Chlorid löst sich klar in einigen Sekunden, das Bromid bleibt mehrere Minuten, selbst über eine Stunde lang unangegriffen. Die andere Hälfte dient nur zum Vergleich. Die Ammoniumbicarbonatlsg. soll möglichst frisch bereitet sein. *Hz.*

J. K. Phelps. Die Anwendung von Eisensulfat bei der Bestimmung von Chloraten und Bromaten [2]). — Ferrosulfat kann zur Bestimmung von *Chloraten* und *Bromaten* dienen, indem man zu Chlorat- und Bromatlsgg. bestimmte Mengen einer titrierten Ferrosulfatlsg. bringt, in einer Flasche mit Ventil zum Sieden erhitzt und nach schnellem Abkühlen durch fließendes Wasser das überschüssige Ferrosalz zurücktitriert. Die Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit der Methode. *Hz.*

Max Schlötter. Über die Reduktion von Alkalijodaten und -chloraten mit Hydrazinsulfat [3]). — *Jodate* und *Chlorate* lassen sich durch Hydrazinsulfat quantitativ reduzieren; die Reduktion erfolgt bei Jodaten momentan; bei Chloraten erfordert sie mehrstündiges Kochen. Die Rk. erfolgt nach der Gleichung: $4\,J + N_2H_4 = 4\,HJ + N_2$. Es läßt

---

[1]) Chem. News **89**, 229. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 110—112; Sill. Amer. J. [4] **17**, 201—202. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 184—190; vgl. auch JB. f. 1903, S. 322.

sich eine quantitative Chlorat- und Jodatbestimmung darauf gründen, daß man die gebildete Jod- oder Chlorwasserstoffsäure durch Silber fällt. *Hz.*

Henrik Enell. Die Prüfung von Bromsalzen [1]). — Vf. fand, daß im Handel vorkommende *Bromsalze* (untersucht sind NH_4Br, NaBr, KBr, Chininhydrobromid) zur vollständigen Ausfällung weniger $AgNO_3$ brauchten, als theoretisch sich berechnet. Es kann dies entweder von beigemengten Chloriden oder von organischen bzw. anderen Beimengungen herrühren. Bei der Prüfung ergab sich beim NH_4Br ein organischer, seiner Natur nach unbestimmbarer Rückstand. Der Cl-Gehalt erwies sich hingegen in den Bromsalzen minimal. Man sollte deshalb im D. A. B. den geforderten Verbrauch von $AgNO_3$ auf den theoretisch berechneten herabsetzen. Zum Schluß führt Vf. Identitätsrkk. auf Bromsalze an. Er befeuchtete die pulverisierten Bromsalze mit $CuSO_4$-Lsg. (1 + 24) und erhielt bei NaBr eine dunkel violettbraune, mit NH_4Br eine gleiche, aber nicht so intensive und mit KBr eine schmutzig braune Färbung. Diese Rk. wird durch Bildung von Cu-Bromid erklärt. *Tr.*

Horst Kretzschmar. Über die Einwirkung von Brom auf Alkali und über die Elektrolyse der Bromalkalien [2]). — Bei der Einw. von *Brom* auf Alkali entsteht zunächst Hypobromit; der Vorgang vollzieht sich nach den beiden Gleichungen:

$$Br_2 + OH' \rightleftarrows HOBr + Br',$$
$$HOBr + OH' \rightleftarrows BrO' + H_2O.$$

Unterbromige Säure und Bromid wirken schon bei sehr geringer Konz. aufeinander ein und geben Brom und Alkali bzw. Hypobromit. Aus unterbromiger Säure bzw. Brom und Hypobromit entsteht Bromat, analog der Chloratbildung, jedoch mit etwa 100 mal so großer Geschwindigkeit, die schon in schwach alkalischer Lsg. einsetzt. Bei der Elektrolyse neutraler Bromidlsgg. scheidet sich an der Anode freies Brom ab, welches mit dem von der Kathode kommenden Alkali Hypobromit gibt. Dessen Konz. erreicht nach einiger Zeit einen konstanten Wert, und dann entsteht in der Lsg. nur noch Bromat. In neutraler Lsg. an glatter Platinanode bewirkt Hypobromit die zur Sauerstoffentw. erforderliche Hydroxylkonz. Ist an der Anode überschüssiges Brom frei, so geht Hypobromit mit der unterbromigen Säure in Bromat über, um so schneller, je höher seine Konz. steigt. Hierin besteht die sekundäre Bromatbildung. Diese vollzieht sich in neutraler Lsg., aber auch in alkalischer. Bei Ggw. überschüssigen Alkalis an der Anode wird Hypobromit primär zu Bromat oxydiert. Die Bromatbildung unterscheidet sich von der Chloratbildung vor allem dadurch, daß eine Entladung von BrO' keine Rolle spielt. Die Geschwindigkeit der Halogenatbildung steigt mit zunehmendem Atomgew. der Halogene. In gleicher Richtung nimmt auch ein Überwiegen der sekundären Halogenatbildung zu. Im allgemeinen treten während des Verlaufes der Elektrolyse alkalischer Hypobromitlsgg. große Mannigfaltigkeiten auf. *H. R.*

P. Köthner und E. Aeuer. Über das Atomgewicht des Jods [3]). — Nach einer Kritik der Ladenburgschen Jodatomgewichtsbestimmung,

---

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 576—577. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 789—817. — [3]) Ber. **37**, 2536—2538; Ann. Chem. **337**, 123—169.

welcher kleine Fehler vorgeworfen werden, stellten Vff. reines Jodsilber nach Ladenburgs Angaben her durch Auswaschen mit Ammoniak. Bei der Überführung von diesem ganz reinen Jodsilber in Chlorsilber (Ladenburgs Methode) erhielten Vff. in einem besonders geeigneten App. das Atomgew. 126,936 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$0,008 Einheiten. Ladenburg hatte 126,960 gefunden. Darauf wurde versucht, das Atomgew. des Jods durch Synthese von Jodsilber zu berechnen. Erstens wurde Jodsilber aus Jodäthyl hergestellt durch Fällung mittels Silbernitrat, zweitens wurde Jodwasserstoff aus Jodäthyl gewonnen und dieser durch Silber bestimmt, und drittens wurde Silber im Jodstrome in Jodid verwandelt. Der wahrscheinlichste Wert des Atomgewichtes nach allen diesen verschiedenen Methoden ist 126,98, also eine Bestätigung des Wertes von Ladenburg und Scott; diese Zahl liegt um 0,13 Einheiten höher, als bisher nach Stas angenommen wurde. *Hz.*

Gregory Paul Baxter. Revision des Atomgewichts des Jods [1]). — Die Neubestimmung des Atomgew. gründet sich auf die Synthese von AgJ aus einer gewogenen Silbermenge. Gereinigt wurde das Jod durch viermalige Überführung in Jodwasserstoffsäure durch Schwefelwasserstoff. Dabei ergab sich das Atomgew. zu 126,977. Aus der Überführung von reinem Jodsilber in Chlorsilber ergibt sich 126,96, wenn man das Atomgew. des Chlors, wie üblich, zu 35,456 ansetzt. Nach privater Mitteilung von Richards und Well liegt aber das Atomgew. des Chlors bei 35,467, und damit würde sich das Atomgew. des Jods zu 126,975 berechnen lassen, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem ersten, auf synthetischem Wege gefundenen Wert. Rechnet man Ladenburgs Analysenzahlen bei der Atomgewichtsbestimmung des Jods mit diesem neuen Atomgew. des Chlors aus, so erhält man 126,978, also dieselbe Zahl. Dennoch glaubt Vf., daß die Ladenburgsche Methode kleine Fehler einschließt. Für die Vermutung, daß dem Jod ein zweites halogenähnliches Element von höherem Atomgew. beigemengt ist, wurde keine Stütze gefunden. *Hz.*

P. Köthner und E. Aeuer. Das Atomgewicht des Jods [2]). — Vff. vergleichen die Zahlen von Baxter mit den von ihnen gefundenen Werten. Im Gegensatz zu Baxter halten sie die Existenz eines neuen Halogens im Jod für möglich. Gegen die Umrechnungen von Baxter auf Grund des neuen Atomgew. des Chlors werden einige Einwände erhoben. Als Mittel aus den Versuchen von Scott, Ladenburg, Baxter und Vffn. ergibt sich das Atomgew. des Jods zu 126,970. *Hz.*

Charles Hutchins Burgess und David Leonard Chapman. Die Natur einer Lösung von Jod in Jodkaliumlösung [3]). — Jakowkin [4]) hat gezeigt, daß die Verteilung von J zwischen CS_2 und einer wäss. Lsg. von KJ wechselnder Konz. mit der Annahme einer dissoziierbaren Verb. KJ_3 übereinstimmt. Vff. haben die relativen Geschwindigkeiten der J- und J_3-Ionen nach zwei unabhängigen Methoden gemessen:

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1577—1595. — [2]) Ann. Chem. 337, 362—369. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 1305—1317; Chem. News 89, 176—177. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 13, 529; JB. f. 1894, S. 394; Zeitschr. physik. Chem. 20, 14; JB. f. 1896, S. 124.

1. durch sorgfältigen Vergleich des durch den gleichen Strom übergeführten J in Zellen, welche wäss. KJ-Lsg. bzw. eine Lsg. von J in wäss. KJ-Lsg. enthielten, 2. durch einen Vergleich der Leitfähigkeiten derselben Lsgg. Die durch beide Methoden bestimmten Mittelwerte der relativen Geschwindigkeiten von J- und J_3-Ionen sind 0,556 bzw. 0,553. Diese Resultate bestätigen die Ergebnisse früherer Forscher. *Ba.*

E. Mallinckrodt jr. und W. N. Stull. Notiz über die Einwirkung von altem Filtrierpapier auf jodatfreies Jodkalium [1]). — Filtrierpapier nimmt aus der Laboratoriumsluft so viel saure Dämpfe auf, daß es für genaue Filtrationen, z. B. Härtebestimmung in Wasser, unbrauchbar wird. Auch nitrose Dämpfe werden in solcher Menge absorbiert, daß dadurch jodatfreie Kaliumjodidlsg. bei der Filtration oxydiert wird. Die gebildeten Mengen freien Jods sind gering, aber deutlich durch die Gelbfärbung der Lsg. beim Ansäuern kenntlich. *Hz.*

E. L. C. Forster. Bildung von Jodaten in alkalischen Jodlösungen [2]). — Bei großem Überschuß von Kali ist die Menge des gebildeten *Jodats* nahezu proportional den Konzz. von J', OJ' und HOJ. Bei großem Überschuß von Jod wächst die gebildete Jodatmenge mit steigender Konz. des Kalis oder des Jods und sinkt bei wachsendem Jodidgehalt. Bei beständigem Zusatz von Kali, so daß die Lsg. von Braun in Farblos übergeht, passiert die gebildete Jodatmenge durch ein Maximum. Der Temperaturkoëffizient ist kleiner wie gewöhnlich. *Hz.*

Erich Müller. Die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze. Ein Beitrag zur Kenntnis elektrolytischer Oxydationsprozesse [3]). — Die elektrolytische Darst. der *Perjodate* gelingt besonders gut bei Verwendung alkalischer Jodatlsgg. gegenüber neutralen und sauren an glatten Platinanoden. Die günstigen Ausbeuten rühren davon her, daß die Überspannung am Platin in alkalischen Lsgg. größer ist als in sauren. Da sich der Wert der Überspannung mit steigender Temperatur verringert, erhält man in der Wärme weniger Perjodat. Sehr günstig für die elektrolytische Oxydation der Jodsäure erweisen sich Anoden von Bleisuperoxyd. Hierbei spielt die besonders hohe Überspannung des Bleisuperoxyds keine Rolle, vielmehr liegt eine katalytische Beschleunigung vor, indem Jodsäure durch das Bleisuperoxyd rein chemisch zu Überjodsäure oxydiert wird, wodurch die Jodsäure mit erhöhter Geschwindigkeit Wasserstoff abspaltet. Einige scheinbar indifferente Ionen, wie SO_4 und ClO_3, bewirken eine Perjodatbildung, die in neutraler reiner Jodatlsg. ausbleibt. Diese Erscheinung läßt sich noch nicht einwandfrei deuten, wie überhaupt noch manche Erklärungen für das Wesen elektrolytischer Oxydationsprozesse fehlen. *H. R.*

Erich Müller. Einfluß indifferenter Ionen auf die elektrolytische Bildung der Überjodsäure und ihrer Salze [4]). — Bei der Elektrolyse neutraler Jodatlsgg. mit glatten Platinanoden begünstigt die Ggw. scheinbar indifferenter Ionen den Vorgang $JO_3' \longrightarrow JO_4'$. Da diese Hilfsionen sich selbst aber während der Elektrolyse oxydieren, kann ihr Einfluß quantitativ nicht verfolgt werden, außer bei solchen Ionen, welche sich anodisch ändern, z. B. dem Fluorion. Fluor begünstigt die Bil-

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1029—1032. — [2]) J. physic. Chemistry **7**, 640—651. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 49—68. — [4]) Daselbst, S. 753—756.

dung von *Perjodat* ganz außerordentlich, es bringt die Perjodatausbeute, welche in reinen Lsgg. ausbleibt, auf 20 bis 30 Proz. Die Wirkung des Fluorions erstreckt sich auf die Vorgänge an der Anode, durch Flußsäurezusatz erfolgt ein beträchtliches Emporsteigen des Anodenpotentials, das bei konstanter Stromdichte gegen eine Decinormalelektrode gemessen wurde. Die Ursache des Anstiegs des Anodenpotentials kann nur die sein, daß durch den Zusatz von Fluorion der Abscheidung von Sauerstoff ein großer Widerstand entgegengesetzt wird. Das Fluorion erhöht also die anodische Überspannung des Platins, und hieraus folgt, daß die Überspannung in evidentem Maße von der Natur des Elektrolyten abhängig ist. *H. R.*

H. Hennecke. Neue maßanalytische Bestimmung des Jods [1]). — Um die Rk. des im Jod enthaltenen Chlorjods auszuschließen, da letzteres bei der titrimetrischen Bestimmung falsche Resultate veranlassen soll, löst Vf. das Jod in Chlf. und titriert mit $Na_2S_2O_3$, indem er nach jedesmaligem Zusatz von $Na_2S_2O_3$ den verschlossenen Kolben kräftig schüttelt. In einer zweiten Mitteilung [2]) über diesen Gegenstand antwortet Vf. auf die Kritik, welche seine Methode von seiten Jüngers erfahren hat. *Tr.*

E. Jünger. Über eine vermeintliche neue maßanalytische Bestimmung des Jods [3]). — Bezugnehmend auf die Mitteilung von Hennecke [4]) zeigt Vf., daß die von dem ersteren vorgeschlagene Methode auf einem Irrtum basiert. *Tr.*

E. Thilo. Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor [5]). — Vf. fand, daß bei der Fällung von Haloidsalzen mittels Silbernitratlsg. anfangs Silberjodid und erst nach seiner völligen Ausfällung Silberbromid und -chlorid entstehen. Da bereits eine geringe Menge von Jodidlsg. mit dünner Palladiumchloridlsg. eine schwarzbräunliche Färbung gibt, so kann zwecks einer titrimetrischen Bestimmung des Jodids neben den beiden anderen Haloidsalzen derartig verfahren werden, daß man so lange titrierte Silberlsg. zur Lsg. der Haloidsalze fügt, bis ein herausgenommener Tropfen mit Palladiumchlorid keine Färbung mehr liefert. Im Filtrat können durch weitere Titration Chlor und Brom bestimmt werden. *Hz.*

Hugo Ditz und B. M. Margosches. Über die Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Jodiden neben Bromiden und Chloriden [6]). — Benedict und Snell [7]) beschreiben eine Methode zur Erkennung von Bromiden und Jodiden neben Chloriden, welche darauf beruht, daß bei Ggw. von Jodiden Jod durch Kaliumjodat und Essigsäure frei gemacht und in Chlf.- oder CS_2-Lsg. erkannt werden kann. Dagegen wird Brom erst frei, wenn Salpetersäure hinzugesetzt wird. Ditz und Margosches machen darauf aufmerksam, daß diese Methode, insoweit sie sich auf den Nachweis von Jodid neben Chlorid bezieht, bereits in einer ihrer früheren Arbeiten [8]) enthalten ist, wo sogar auch die quantitative Ausnutzung dieser Rk. besprochen wird; hierüber werden einige neue Angaben gemacht, und eine ausführliche Abhandlung darüber wird in

---

[1]) Pharm. Zeitg. **49**, 957. — [2]) Daselbst, S. 1095—1096. — [3]) Daselbst, S. 1040—1041. — [4]) Daselbst, S. 957; vgl. vorst. Ref. — [5]) Chemikerzeit. **28**, 866. — [6]) Daselbst, S. 271—272. — [7]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 809; JB. f. 1903, S. 326. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. **14**, 1082 (1900).

Aussicht gestellt. Die Angaben von Benedict und Snell über die Erkennung von Bromiden neben Chloriden sind auch nicht neu, sondern bereits von Bugarszky [1]) beschrieben worden. *Hz.*

Stanley Benedict und J. F. Snell. Über die Anwendung des Kaliumjodats zum qualitativen Nachweise und zur quantitativen Bestimmung von Jodiden, Bromiden und Chloriden [2]). — Polemik gegen Ditz und Margosches [3]). *Hz.*

Hugo Ditz und B. M. Margosches. Über die quantitative Bestimmung von Jod in löslichen Jodiden und in Gemischen mit Bromiden und Chloriden [4]). — Jod wird aus Jodiden leicht durch Kaliumjodat in saurer Lsg. (verwendet wird $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure) in Freiheit gesetzt: $JO_3' + 5J' + 6H^{\cdot} = 3H_2O + 3J_2$. Das Jod kann mit Toluol ausgeschüttelt und in der Toluol-Lsg. mit Natriumthiosulfat bestimmt werden. Die Bestimmung kann auch so erfolgen, daß man ein bekanntes Vol. titrierter Kaliumjodatlsg. verwendet, das frei gemachte Jod verdampft und das übrigbleibende Jodat zurücktitriert. Die Titration des Jodats erfolgt durch Zusatz von Jodkalium und Säure, wodurch eine dem Jodat äquivalente Menge freien Jods entsteht. Die Oxydation des Jodids durch Jodat erfolgt bereits in einer Lsg., die nur so viel Säure enthält, als der Reaktionsgleichung entspricht. Dagegen wird Brom aus Bromiden nur in stark saurer Lsg. abgeschieden. Hat man also Jodide und Bromide, so gelingt die Trennung durch Zusatz von Jodat und wenig überschüssiger $^1/_{10}$-n-Schwefelsäure oder noch besser von Essigsäure, die überhaupt nicht stark genug ist, um Brom aus Bromiden zu entwickeln. Durch Jodat in schwach saurer Lsg. wird also ein Gemisch von Jodiden und Bromiden von Jod frei gemacht, das mit Toluol extrahiert und darin titriert werden kann. Das Brom bleibt zurück und wird in der ursprünglichen Lsg. bestimmt. Ebenso gelingt die Trennung des Jodions von Chloriden oder Chloriden und Bromiden. *Hz.*

Heinrich Brunner. Über die quantitative Bestimmung von Chloraten, Bromaten und Jodaten mittels Kaliumpersulfat in Gegenwart organischer Substanzen [5]). — Fügt man zu der wäss. Lsg. eines Chlorates, Bromates oder Jodates HNO_3, $AgNO_3$, Kaliumpersulfat und hierauf eine organische Substanz (CH_3COOH, A., Glycerin, Zucker, Salicylaldehyd, CH_3COH, $HCOH$ usw.), so erhält man beim Erwärmen einen Niederschlag von $AgCl$, $AgBr$ oder AgJ. Die besten Resultate erhält man nach den Versuchen des Vfs. mit $HCOH$. Die Fällung vervollständigt man am besten durch Zufügen von etwas A. Das Halogensilber ist meist etwas gefärbt und wird in bekannter Weise mit HNO_3 und Halogenwasserstoff behandelt. Die gewichtsanalytische Methode läßt sich auch in eine volumetrische umwandeln, wenn man $^1/_{10}$-n-$AgNO_3$-Lsg. anwendet und den Überschuß derselben mit $CNSK$ titriert. In einer zweiten Mitteilung [6]) zu obigem Gegenstand teilt Vf. mit, daß der Zusatz von Kaliumpersulfat auch bei genannter Rk. unterbleiben kann. *Tr.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 10, 387; JB. f. 1895, S. 2741. — [2]) Chemikerzeit. 28, 729. — [3]) Siehe vorst. Ref. — [4]) Chemikerzeit. 28, 1191—1194. — [5]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 225—226. — [6]) Daselbst, S. 237.

Léon Débourdeaux. Bestimmung der Chlorate, Bromate und Jodate [1]. — Bei Ggw. von Mangansulfat und Schwefelsäure werden durch Oxalsäure *Chlorate* und *Bromate* unter Bildung von Halogenwasserstoffsäuren und *Jodate* unter Abgabe von freiem Jod zersetzt nach den Gleichungen:

$$HClO_3 + 3\,C_2H_2O_4 . 2\,H_2O = 6\,CO_2 + 9\,H_2O + HCl,$$
$$HBrO_3 + 3\,C_2H_2O_4 . 2\,H_2O = 6\,CO_2 + 9\,H_2O + HBr,$$
$$2\,HJO_3 + 5\,C_2H_2O_4 . 2\,H_2O = 10\,CO_2 + 16\,H_2O + J_2.$$

Die Temperatur muß bei dieser Rk. langsam gesteigert werden. Die titrimetrische Bestimmung der Oxalsäure erfolgt nach Zusatz von Silbernitrat, damit das $KMnO_4$ nicht auf die freien Halogenwasserstoffsäuren wirken kann. *Hz.*

Schwefel.

H. Giran. Über die Verbrennung des Schwefels in der calorimetrischen Bombe [2]. — Vf. mißt die Verbrennungswärme des S zu SO_2 unter verschiedenen Drucken. Dabei steigt mit dem Drucke auch die Menge des gebildeten SO_3. Wahrscheinlich bildet sich daneben auch noch ein höheres Oxyd. Mit Berücksichtigung dieser Produkte ergibt sich die Verbrennungswärme des S bei Atmosphärendruck zu 69,8 Cal. *M.*

R. Forbes Carpenter und S. E. Linder. Studien zur Clausschen Reaktion. II [3]. — Vff. haben die Einw. von H_2S auf SO_2 in den Klausschachtöfen weiter untersucht [4]. Es kommen neben den Reaktionsgleichungen $3S + 2H_2O = 2H_2S + SO_2$ und $H_2S + O = S + H_2O$ noch folgende in Betracht, welche den thermochemischen Verhältnissen besser entsprechen: $3H_2S + 3O = 2H_2S + SO_2 + H_2O$ und $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$. Es folgt dann eine große Anzahl von Versuchen und Berechnungen über die Bedingungen, unter welchen sich der Schwefel ausscheidet. *M.*

M. Domergue. Schwefelblumen und sublimierter Schwefel [5]. — Die Bezeichnung „*Schwefelblumen*“ soll für solche Prodd. reserviert werden, welche bei ihrer Darst. wenigstens 33 Proz. in CS_2 unl. S haben. Die Bezeichnung „sublimierter Schwefel“ soll auf alle Kondensationsprodd. der Kammern angewendet werden. *M.*

J. H. Kastle und Walter Pearson Kelley. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit des plastischen Schwefels [6]. — Da die Umwandlung des plastischen *Schwefels* in kristallisierten mit einer Vol.- und Dichteveränderung verknüpft ist, haben Vff. diese Änderung dilatometrisch gemessen. Der plastische Schwefel war durch Erhitzen gewöhnlichen S auf bestimmte Temperaturen und darauf folgendes Eingießen in W. bestimmter Temperatur gewonnen worden. Die Umwandlungsgeschwindigkeit scheint von diesen Temperaturen abzuhängen, ebenso von der Ggw. gewisser Lsgg. Plastischer Schwefel besitzt keinen bestimmten Smp. Verschiedene Schwefelmodifikationen besitzen im geschmolzenen Zustande bei derselben Temperatur anfangs dieselbe Farbe,

[1] Compt. rend. 138, 147—148. — [2] Daselbst 139, 1219—1221. — [3] Chem. Soc. Ind. J. 23, 577—591. — [4] Vgl. JB. f. 1903, S. 329. — [5] J. Pharm. Chim. [6] 20, 493—499. — [6] Amer. Chem. J. 32, 483—503.

nähern sich jedoch einem Gleichgewichtszustande, wo dann auch die Farben identisch werden. *M.*

Henri Moissan. Über die Entflammungstemperatur und über die langsame Verbrennung des Schwefels in Luft und in Sauerstoff[1]). — Hierüber ist bereits berichtet[2]). *M.*

August Harpf. Über die Autoxydation des Schwefels[3]). — Vf. nimmt die Priorität dafür in Anspruch, daß sich bei der Autoxydation des fein verteilten *Schwefels* an der Luft SO_2 bildet. *M.*

M. C. Schuyten. Über die Umsetzung von Schwefel in Eisen[4]). — Vf. glaubt auf Grund von Beobachtungen an verschiedenen Schwefelmustern annehmen zu müssen, daß *Schwefel* sich bei langsamer Verbrennung an der Luft teilweise in Eisen verwandelt. *A.*

W. Matzka, Bohdanec bei Pardubitz, Böhmen. Verfahren zur Gewinnung eines für die Herstellung von Schwefelbädern geeigneten Präparates. [D. R.-P. Nr. 149826][5]). — Ein haltbares Präparat wird erhalten durch Auflösen von Schwefelleber in Weingeist unter Beimischung äth. Öle. Man kann auch so verfahren, daß man Schwefelleber in Nadelholzdestillaten auflöst und die Lsg. mit A. ausschüttelt. *Bsch.*

F. A. Werle, Breslau. Verfahren zur Herstellung eines dichten, säurefesten Überzuges auf Steinen usw. [D. R.-P. Nr. 153637][6]). — Eine Mischung geschmolzenen S mit einem säurefesten, fein gepulverten Stoffe, z. B. Graphit, wird auf die Oberfläche des Gegenstandes, dessen Temperatur unter der Schmelztemperatur des S gehalten wird, aufgebracht. *Bsch.*

Ivanhoe Ceruti. Schwefel des Handels. Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen und Verfälschungen[7]). — Auf ein getrocknetes und gewogenes Faltenfilter werden 1 bis 2 g des zu untersuchenden *Schwefels* gebracht und durch Anilin von 120 bis 130° extrahiert. Der Rückstand wird gewogen und aus dem Anilin der S durch Schwefelsäure ausgefällt und ebenfalls gewogen. *M.*

A. Kleine. Neue Laboratoriumsapparate. Lösungskolben zur Schwefelbestimmung[8]). — An dem früher[9]) beschriebenen Lösungskolben sind folgende Verbesserungen angebracht: Der Kolben ist 150 mm kürzer und dadurch handlicher. Das Eingußrohr ist mit mehreren Windungen versehen und zu einer Spitze ausgezogen, um Spannungen und Risse zu vermeiden. Der verbesserte Kolben wird von der Firma Ströhlein u. Co. in Düsseldorf hergestellt. *B.*

Edmund Gräfe. Zur Schwefelbestimmung in Ölen, bituminösen Körpern, Kohlen und ähnlichen Substanzen[10]). — Vf. hat das Hempelsche Verfahren, bei dem die betreffenden Substanzen in reinem Sauerstoff verbrannt werden, etwas modifiziert. Die entstandene SO_2 wird durch Na_2O_2 in H_2SO_4 übergeführt und, wie üblich, als $BaSO_4$ bestimmt. *M.*

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 723—729. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 330. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 387. — [4]) Vorläufige Mitteilung. Antwerpen 1904. 3 Seiten. Sep.-Abdr.; Ref. Chem. Centr. 75, II, 289. — [5]) Patentbl. 25, 577. — [6]) Daselbst, S. 1353. — [7]) Boll. chim. farm. 43, 421—424; Ref. Chem. Centr. 75, II, 615. — [8]) Chemikerzeit. 28, 62. — [9]) Daselbst 27, 729; JB. f. 1903, S. 584. — [10]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 616—619.

Otto Pfeiffer. Zur Schwefelbestimmung nach Eschka[1]). — Um bei der *Schwefel*bestimmung von Brennmaterialien im offenen Tiegel zu vermeiden, daß die häufig schwefelhaltigen Verbrennungsprodd. des Leuchtgases Fehler verursachen, leitet Vf. diese Verbrennungsgase durch eine einfache Vorrichtung ab. *M.*

Albert Neumann und Joseph Meinertz. Zur Schwefelbestimmung mittels Natriumsuperoxyd[2]). — Das Verfahren zur Zerstörung der organischen Substanz wird zur Vermeidung des Verpuffens usw. dahin modifiziert, daß 1 g Substanz (z. B. Caseïn) mit 5 g Kaliumnatriumcarbonat und 2,5 g Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel von etwa 100 ccm Inhalt über einer kleinen Gasflamme ungefähr 1 Stunde lang erhitzt wird, bis die Mischung völlig zusammengesintert ist. Nach kurzer Abkühlung werden wieder 2,5 g Peroxyd hinzugegeben und mit kleiner Flamme noch 1 Stunde erhitzt, bis die Hauptmenge sich verflüssigt hat. Nach Zugabe von 2 g Peroxyd wird $^1/_4$ Stunde geglüht. Der Tiegel bleibt dauernd bedeckt. Nach dem Behandeln der Schmelze mit Bromsalzsäure wird der Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Bei leicht verbrennlichen Substanzen muß man weniger Peroxyd anwenden. *M.*

L. Lemaire. Einheitsmethode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten[3]). — Vf. hebt hervor, daß die *Schwefelbestimmungsmethode* bei Pyriten die beste sein würde, die den Gehalt an S angibt, der bei der Röstung annähernd in SO_2 übergeführt wird. Er beschreibt die verschiedenen Methoden, die 1. auf trockenem und 2. auf nassem Wege ausführbar sind. Vf. gibt an, daß von den Methoden der letzteren Kategorie besonders die Methode gut studiert sei, welche Lunge in seinem Vademecum angibt. Infolgedessen sei die Lungesche Methode dazu geeignet, mit einer geringen Modifikation zur Einheitsmethode für die Bestimmung von S in Pyriten angenommen zu werden. In einer großen Zahl von Fällen sei es nämlich nötig, zum Auswaschen der niedergeschlagenen Eisenoxyde eine größere Menge Waschwasser zu verwenden. *Bsch.*

Sartorius. Über Schwefelwasserstoffdarstellung[4]). — Vf. hat, durch ungünstige Versuchsbedingungen dazu veranlaßt, geprüft, inwieweit Temperatur oder Konz. der Säure von Einfluß auf die H_2S-Entw. sind. Bei seinen Versuchen ließ er die Temperatur von 5 bis 25°, die Konz. der HCl von 1,157 bis 1,019 variieren. Als zweckmäßigste Säure empfiehlt es sich, die rohe HCl (1,15) mit dem gleichen Vol. H_2O zu verdünnen. Auch die verschiedenen Handelssorten von FeS erweisen sich als mehr oder weniger praktisch für eine gute H_2S-Entw. *Tr.*

Friedrich Auerbach. Der Zustand des Schwefelwasserstoffs in Mineralquellen[5]). — Vf. bestimmt durch Leitfähigkeitsmessungen die Dissoziationskonstante des H_2S in W. von 18° zu $k = 0{,}906 . 10^{-7}$. Da auch die Dissoziationskonstante der Kohlensäure bekannt ist, so läßt sich, wie Vf. an Beispielen zeigt, in Mineralwässern der Gehalt an freiem H_2S und CO_2, ferner an gebundenem H_2S und CO_2 berechnen.

[1]) Chemikerzeit. **28**, 38. — [2]) Zeitschr. physiol. Chem. **43**, 37—40. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 381—385. — [4]) Apoth.-Zeitg. **19**, 14. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 217—223.

Enthalten die Mineralwässer erhebliche Mengen freier Kohlensäure, so sind Borsäure, Kieselsäure, Titansäure als praktisch frei und undissoziiert anzusehen. *M.*

H. Pélabon. Über die Gemische einiger Sulfide und Selenide mit den entsprechenden Metallen [1]). — Vf. bestimmt die Schmelzkurven von Gemischen, welche durch Zusammenschmelzen wechselnder Mengen von Bi oder Sb mit S oder Se erhalten werden. BiS kann mit Bi zu homogenen Fll. schmelzen, deren Erstarrungspunkte zwischen 268 und 685° liegen. Für Bi und Se wird die Schmelzkurve gezogen und diskutiert. Man kann hier bei wachsender Se-Menge bis zu der Zus. Bi_2Se_3 gehen. Bei S und Sb erhält man 2 Schichten, wenn die S-Masse im Verhältnis zur Gesamtmasse 2 bis 20 Proz. beträgt. Die eine Schicht ist eine Lsg. von Sb in Sb_2S_3, die zweite eine Lsg. von S in Sb. Die Schmelzerscheinungen werden bei steigender S-Menge beobachtet. Bei Mischung von Sb und Se findet sich keine Schichtenbildung, während sich sonst dieses System beim Schmelzen ähnlich wie das vorige verhält. *Ba.*

K. A. Hofmann und F. Höchtlen. Kristallisierte Polysulfide von Schwermetallen [2]). — Ebenso wie Cu, Pt und Tl mit gelbem Schwefelammonium Polysulfide bilden, liefern auch Au, Pd, Ir und Bi derartige Körper. Das verwendete Schwefelammonium wurde durch Sättigen einer 25%igen Lsg. von Einfach-Schwefelammonium mit Schwefelblumen bei 30° bereitet. Aus einer 10%igen Goldtrichloridlsg. erhält man so das *Goldammoniumpolysulfid* $AuS_3 . NH_4$. Platinsulfid konnte nicht gewonnen werden, wohl aber die Iridiumverb. $IrS_{15} . (NH_4)_3$ und eine Palladiumverb. $PdS_{11}(NH_4)_2$, das *Palladiumammoniumdipentamonosulfid.* Der Wismutverb. kommt vielleicht die Formel $Bi_2S_{14}O_6N_4H_{16}$ zu, wobei der Sauerstoff aus der Luft stammt und Thiosulfat gebildet hat. *M.*

E. Spelta. Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Metalloxyde [3]). — Wenn man SO_2Cl_2 (1 Mol.) auf PbO (2 Mol.) oder auch in einem anderen Verhältnis mehrere Stunden im geschlossenen Rohre bei 140 bis 150° einwirken läßt, so tritt zwischen den beiden Substanzen keine Rk. ein. SO_2Cl_2 und PbO_2 hingegen reagieren schon in der Kälte im Sinne der Gleichung $2PbO_2 + SO_2Cl_2 = PbSO_4 + PbCl_2 + O_2$. Die Rk. ist außerordentlich heftig und führt zur Entw. gasförmiger Prodd. Sie verläuft nicht immer so einfach, wie obige Gleichung anzeigt. Ist SO_2Cl_2 in geringem Überschusse vorhanden, so tritt neben Θ auch Cl auf. SO_2Cl_2 reagiert mit auf trockenem Wege bereitetem HgO weder in der Kälte, noch in der Wärme. Läßt man hingegen auf gelbes HgO das SO_2Cl_2 einwirken, so tritt schon in der Kälte folgende Umsetzung ein: $2HgO + SO_2Cl_2 = HgSO_4 + HgCl_2$. Im Rohr bei 150° wird alles HgO in Sulfat und Chlorid umgewandelt. Ist SO_2Cl_2 in geringem Überschusse vorhanden, so bildet sich auch SO_3 nach der Gleichung: $HgO + SO_2Cl_2 = HgCl_2 + SO_3$. Die Versuche lehren, daß SO_2Cl_2 mit derselben Leichtigkeit, mit der es aus SO_2 und Cl_2 entsteht, auch in diese Komponenten gespalten wird. Die chlorierende Wirkung äußert SO_2Cl_2 besonders in Ggw. von Katalysatoren. *Tr.*

---

[1]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 321—339. — [2]) Ber. **37**, 245—249. — [3]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 262—267.

Otto Ruff. Zur Kenntnis der Chloride des Schwefels (Das Schwefeltetrachlorid und seine Verbindungen[1]). — Mit Hilfe des sog. Schwefeldichlorids hat Vf. eine Anzahl von Doppelverbb. des *Schwefeltetrachlorids* darstellen können. Das SCl_4 ist ein gelblichweißer Körper, Smp. — 30,5 bis — 31°. Sein Dissoziationsdruck ist schon wenige Grade über dem Smp. größer als 1 atm. Im geschlossenen Rohre resultiert mit H_2O quantitativ SO_2. Von Doppelverbb. wurden dargestellt: $SbCl_5 . SCl_4$, $TiCl_4 . SCl_4$, $SnCl_4 . 2 SCl_4$, $FeCl_3 . SCl_4$, $AuCl_3 . SCl_4$, $AlCl_3 . SCl_4$, $2 JCl_3 . SCl_4$, $2 AsF_3 . SCl_4$. Daneben wurde noch eine Zirkontetrachloridverb. beobachtet, deren Zus. aber nicht festgestellt werden konnte, und eine Verb. $2 FeCl_3 . POCl_3$. *M.*

Georg Korndörfer. Über den Bromschwefel[2]). — Bei der Einw. von H_2S auf Br zur Darst. von HBr wurde die Bildung einer schweren öligen Fl. beobachtet, die sich als *Bromschwefel*, S_2Br_2, erwies. Die Zers. des Bromschwefels durch Kalilauge verläuft nach der Gleichung: $2 S_2Br_2 + 6 KOH = 4 KBr + K_2SO_3 + 3 S + 3 H_2O$. Ganz analog ist die Einw. von Bicarbonat, wobei in geringer Menge eine Polythionsäure zu entstehen scheint. *M.*

K. Elbs und K. Becker. Versuche zur elektrochemischen Darstellung unterschwefligsaurer (hydroschwefligsaurer) Salze[3]). — Vff. finden, daß zur Darst. konz. Lsgg. von *Hydrosulfiten* die rein chemische Reduktion schwefligsaurer Salze geeigneter als die elektrolytische ist. Die Gewinnung fester Hydrosulfite gelingt durch kathodische Reduktion einer Natrium-Zinkbisulfitlsg. Dieser Weg ist aber ungünstiger als der rein chemische. Die Angaben des D. R.-P. Nr. 125 207 von A. R. Frank sind in allen wesentlichen Punkten unrichtig. Man kann nach dessen Vorschriften weder das Ca-, noch das Mg-Salz der hydroschwefligen Säure darstellen. Verd. Lsgg. von Natriumhydrosulfit lassen sich durch elektrolytische Reduktion saurer schwefligsaurer Salze in vorzüglicher Ausbeute gewinnen. Wird eine solche Lsg. von geringem Gehalt sofort zu Reduktionszwecken benutzt (D. R.-P. Nr. 139 567), so kann die elektrochemische Erzeugung der Hydrosulfite vorteilhaft sein. *M.*

Albert R. Frank. Die Darstellung des Natrium- und Calciumsalzes der hydroschwefligen (unterschwefligen) Säure durch Elektrolyse[4]). — Vf. gibt eine genaue Beschreibung seines Verfahrens zur elektrochemischen Gewinnung von $Na_2S_2O_4$ in Lsg. Die Resultate bezüglich der Calciumhydrosulfitgewinnung stehen mit den Angaben von Elbs und Becker im Widerspruch. *M.*

Hans Bucherer und Arthur Schwalbe. Beiträge zur Kenntnis der Hydrosulfite[5]). — Gegenüber den Formeln $Me_2S_2O_4$ einerseits und $Me_4S_2O_4$, bzw. $Me_2H_2S_2O_4$ für die *Hydrosulfite* andererseits stellen Vff. eine dritte Formel: $Me_2H_2S_2O_5$, bzw. $Me_4S_2O_5$ auf. Dem *Natriumhydrosulfit* ($Na_2S_2O_4 . 2 H_2O$) schreiben sie die Formel $Na_2H_2S_2O_5 . H_2O$ zu. Die Konstitution soll folgende sein:

$$(HO)(O)H . S \overset{O}{\diagup\!\!\diagdown} S . H(O)(OH).$$

---

[1]) Ber. 37, 4513—4521; vgl. auch JB. f. 1903, S. 335. — [2]) Arch. Pharm. 242, 156—160. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 361—364. — [4]) Daselbst, S. 450—452. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1447—1451.

Durch diese Formel wollen sie auch das Verhalten der Additionsprodd. mit Aldehyden erklären. *M.*

O. Brunck. Über die Einwirkung von hydroschwefligsaurem Natrium auf Metallsalze[1]). — *Natriumhydrosulfit*, das sich häufig wie Thiosulfat verhält, fällt aus Aluminiumsalzen $Al(OH)_3$, aus Indiumsalzen In_2S_3, aus Thalliumsalzen Tl_2S aus. In einer Lsg. von $TiCl_4$ und $Na_2S_2O_4$ stellt sich ein Gleichgew. her: $2TiCl_4 + Na_2S_2O_4 \rightleftarrows 2TiCl_3 + 2NaCl + 2SO_2$. Germaniumsalze reagieren nicht, während sich Zirkon wie Al verhält und sich mit Zinnchlorür zuerst ein Zinnsalz der hydroschwefligen Säure bildet, ev. auch SnS. Stannisalze liefern SnS_2. Analog verhält sich Pb, während As amorph ausgefällt wird. Sb und Bi verhalten sich wie Cu. Es wurde dann noch das Verhalten des Cr, Mo, Wo, Ur, Mn, Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Se und Te untersucht. Das Hydrosulfit wirkt hierbei entweder reduzierend oder sulfurierend. *M.*

E. J. Orlow. Analyse von Lösungen hydroschwefligsaurer Salze. Die Analyse von Formalin[2]). — Vf. schlägt zur Bestimmung der *hydroschwefligsauren Salze* folgende Rk. vor: $HgJ_2 . 2KJ + Na_2S_2O_4 + 4NaOH = Hg + 2NaJ + 2KJ + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$. Die alkalische Lsg. des Doppelsalzes $HgJ_2 . 2KJ$ wird mit der Lsg. des hydroschwefligen Salzes versetzt, das ausgeschiedene *Hg* auf einem Asbestfilter gesammelt, gewaschen, dann in NaOH-Lsg. gebracht und mit einer bestimmten Menge $^1/_{10}$n-J-Lsg. versetzt. Das *Hg* verbindet sich mit dem *J*, und der nicht verbrauchte Rest wird mit $^1/_{10}$n-$Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung: $2J = Hg = Na_2S_2O_4 = H_2S_2O_4$. — In derselben Weise wird auch das *Formalin* bestimmt, indem die Rk. verwendet wird: $HgJ_2 . 2KJ + 3KOH + CH_2O = Hg + 4KJ + HCOOK + 2H_2O$. — Das seit einigen Jahren in den Handel kommende feste $Na_2S_2O_4$ enthält CH_2O. Vf. ist der Meinung, daß hier die Verb. vorliegt: $CH_2<^{SO_2Na}_{SO_2Na}$. Die Reduktion des Hg-Salzes geht bei ihr nach der Gleichung vor sich: $3HgJ_2 + 9KOH + CH_2(SO_2Na)_2 = 3Hg + HCO_2K + 2NaKSO_3 + 6KJ + 5H_2O$. *Lw.*

Wilhelm Biltz und Willy Gahl. Ultramikroskopische Beobachtungen. Erste Mitteilung: Über die Ausscheidung des Schwefels aus der Thioschwefelsäure und des Selens aus der selenigen Säure[3]). — Es wird zunächst eine kurze Beschreibung des Ultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy gegeben, und es wird über die Mittel zur Gewinnung und Erhaltung optisch leerer Fll. für die ultramikroskopischen Beobachtungen berichtet. Geprüft wurde, ob die *Thioschwefelsäure*, die sich nach älteren Beobachtungen unmittelbar nach ihrer Abscheidung und noch ehe die Trübung durch ausgeschiedenen Schwefel zu beobachten ist, zersetzt, dabei zunächst eine optisch leere echte Lsg. von Schwefel bildet, oder ob der Schwefel zunächst in Form einer kolloidalen Lsg. auftritt, die allmählich in eine Suspension übergeht. Die ultramikroskopische Beobachtung ergab in Übereinstimmung

---

[1]) Ann. Chem. **336**, 281—298; vgl. auch JB. f. 1903, S. 338. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1311—1317. — [3]) Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissensch. 1904, S. 1—11.

mit der makroskopischen, daß kein allmählicher Übergang von der klaren Lsg. zur Suspension stattfindet, sondern daß plötzlich Ausscheidung der festen Schwefelteile erfolgt. Diese bilden sich also nicht aus einer kolloidalen, sondern aus einer echten, stark übersättigten optisch leeren Lsg. des Schwefels. Ganz analog sind die Vorgänge bei der Ausscheidung des Selens durch schweflige Säure aus der *selenigen Säure*. Auch hier ist die Lsg. zunächst optisch leer und die Abscheidung der Teilchen setzt sprungweise ein. Das Ultramikroskop ließ in diesem Falle den Vorgang weit sicherer erkennen als die makroskopische Beobachtung. *Bdl.*

S. W. Young und J. P. Mitchell. Untersuchung der Lösungen und unterkühlten Schmelzen des Natriumthiosulfats [1]). — Es werden 7 Hydrate von *Natriumthiosulfat* beschrieben. 3 sind Pentahydrate, die übrigen 4 enthalten weniger als 5 Mol. Kristallwasser. Die Entstehungsbedingungen der verschiedenen Formen werden genauer angegeben. Es wurden Fortschritte gemacht im Bestimmen der Bedingungen, unter denen einige dieser Formen aus unterkühlten Lsgg. und Schmelzen erhalten werden können. Hierbei wurde besonders auf 3 Punkte geachtet, auf die Form des Salzes, welches die Lsg. oder Schmelze lieferte, auf die Höhe der Temperatur und auf die Dauer des Erhitzens. Schließlich wurde noch eine Theorie zur Erklärung der beobachteten Erscheinungen aufgestellt. *M.*

S. W. Young und E. Burke. Über die Zusammensetzung und Löslichkeit der Hydrate des Natriumthiosulfats [2]). — Es werden die Löslichkeiten und Umwandlungspunkte der verschiedenen Hydrate des *Natriumthiosulfats* bestimmt. *M.*

C. J. Thatcher. Die elektrolytische Oxydation von Natriumthiosulfat und ihr Mechanismus [3]). — In der sehr ausführlichen Arbeit wird gezeigt, daß sich *Thiosulfat* mit Hilfe platinierter Elektroden elektrolytisch zu Tetrathionat oxydieren läßt und dieses sich weder in neutraler noch in saurer Lsg. weiter verändert. Die Tetrathionatbildung geht nur in schwach alkalischer Thiosulfatlsg. vor sich, während in saurer oder stark alkalischer Lsg. Nebenrkk. auftreten, indem Schwefel, Sulfit oder Sulfat gebildet wird. Der Hauptvorgang, die Tetrathionatbildung, verläuft zwischen 0,75 und 0,95 Volt, und zwar nicht direkt, sondern besteht in einer sekundären chemischen Oxydation, indem vielleicht Sauerstoff primär elektrolytisch entwickelt wird. Diese Vermutung wird durch die zum erstenmal beschriebenen und angewendeten Lutherschen Schichtenelektroden bewiesen und ferner durch die Beobachtung des Einflusses von geringen Mengen nichtdissoziierter Gifte auf die Spannungen von Thiosulfatlsgg. Von großem Nutzen war hierbei die Verwendung positiver und negativer Katalysatoren. In alkalischer Lsg. ist das Tetrathionat unbeständig und hydrolysiert unter Bildung von Thiosulfat und Trithionat. Die *Tetrathionsäure* scheint ein Wasserstoffsuperoxydderivat der Thioschwefelsäure zu sein. Die Spannungsmessungen von Thiosulfat-Tetrathionatgemischen ergaben, daß die Spannung auf einer Sauerstoffbeladung der Elektrode beruht. *M.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1389—1413. — [2]) Daselbst, S. 1413—1422. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 47, 641—720.

Adrien Jaquerod und Alexandre Pintza. Über die Dichten von Schwefeldioxyd und von Sauerstoff[1]). — Zur Dichtebestimmung wiegen die Vff. nicht, wie üblich, einen leeren Ballon und dann den mit Gas gefüllten, sondern sie bestimmen den Inhalt des Ballons sehr genau, füllen ihn dann mit dem betreffenden Gase und messen den Gewichtsverlust des Gasentwickelungsapp. Das verwendete SO_2 entnehmen sie einem Gefäß mit flüssigem *Schwefeldioxyd*, während der Sauerstoff aus $KMnO_4$ gewonnen wird. Der Ballon hat einen Inhalt von 3500 ccm. Nach ihren Versuchen wiegt unter Normalbedingungen 1 l $O_2 = 1{,}4292$ g und 1 l $SO_2 = 2{,}92664$ g. Daraus ergibt sich dann das Atomgewicht des Schwefels für $O = 16$ zu $S = 32{,}01$. *M.*

A. Berg. Einfluß von Jodwasserstoffsäure auf die Oxydation der schwefligen Säure[2]). — Die Oxydation der *schwefligen Säure* durch Luft wird durch Ggw. von Jodwasserstoff stark beschleunigt oder aber verlangsamt. Für jede Konz. der schwefligen Säure scheint eine Lsg. des Jodwasserstoffs zu existieren, welche die Oxydation nicht beeinflußt. Außer Jodwasserstoff beschleunigen auch andere Stoffe die Oxydation der schwefligen Säure, z. B. Manganchlorür, Eisenchlorür, lösliche Metalljodide. Chlorkalium und Bromkalium wirken nicht, und Salzsäure wirkt verzögernd. *M.*

L. Lumière und Seyewetz. Über die Veränderung des anhydrischen Natriumsulfits an der Luft[3]). — Anhydrisches *Natriumsulfit* verändert sich weder bei gewöhnlicher, noch bei höherer Temperatur, selbst nicht in dünner Schicht, an der Luft, wenn diese nicht sehr feucht ist. Sulfitlsgg. von geringem Gehalt oxydieren sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch. Je konzentrierter die Lsg. ist, desto kleiner ist das Verhältnis des Sulfits zur oxydierten Menge. Lsgg. von 20 Proz. an sind so wenig oxydabel, daß man sie in offenen Gefäßen mit großer Oberfläche stehen lassen kann. Es ist daher angebracht, nur konz. Sulfitlsgg. zu verwenden. Siedende Lsgg. oxydieren sich ebenfalls um so schneller, je verdünnter sie sind. Eine 20%ige Lsg. ist wiederum ziemlich haltbar. *M.*

A. L. Lumière und Seyewetz. Über die Veränderung des kristallisierten Natriumsulfits an der Luft[4]). — Das feste kristallisierte *Natriumsulfit* verändert sich sehr leicht an der Luft, besonders bei höherer Temperatur. Vor allem liegt eine Verwitterung und keine Oxydation vor. Die Lsgg. des kristallisierten Sulfits verhalten sich wie die des Anhydrids. In saurer Lsg. sind die Sulfite jedoch gegen Luft stabiler wie in neutraler oder alkalischer. Es ist vorteilhaft, zur Darst. des Fixierbades das Anhydrid zu nehmen, da das kristallisierte Salz keine konstante Zus. hat. *M.*

A. Frießner. Über die elektrolytische Oxydation der schwefligsauren Salze und über die elektrochemische Bildung von Dithionat[5]). — In der umfangreichen Arbeit wird gezeigt, daß bei der Elektrolyse des neutralen oder alkalischen *Alkalisulfits* an der Kathode keine Reduktion

[1]) Compt. rend. **139**, 129—131. — [2]) Daselbst **138**, 907—909. — [3]) Monit. scientif. **18**, 343—347; Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 115—123; Revue générale de Chim. pure et appl. **7**, 111—115. — [4]) Monit. scientif. **18**, 347—351; Zeitschr. wissensch. Photographie, -physik, -chemie **2**, 144—150. — [5]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 265—289.

stattfindet, während bei mittlerer Stromdichte der Sauerstoff an der Anode das Sulfit zu Sulfat oxydiert. Unter geeigneten Bedingungen kann daneben auch Dithionat entstehen. In saurer Lsg. (Bisulfit) konnte kein Dithionat erhalten werden, sondern es resultierte anodisch nur Sulfat. Wird Bisulfit ohne Diaphragma elektrolysiert, so resultiert neben kathodischem Hydrosulfit und anodischem Sulfat auch Thiosulfat, das wahrscheinlich ebenfalls kathodisch ist. Das Anodenpotential zur Dithionatbildung liegt über dem zur Sulfatbildung erforderlichen. Das Dithionatpotential erzielt man am sichersten durch anodische Vorpolarisierung platinierter Anoden in Natronlauge und wird während der Sulfitelektrolyse schon durch mäßige Stromdichte aufrecht erhalten, während sehr hohe Stromdichten die Dithionatbildung infolge anodischer Säurebildung bis auf Null herabsetzen. Je höher das durch Vorpolarisierung erzielte Anodenpotential ist, desto günstiger ist die Dithionatausbeute. An glatter, ausgeglühter Anode bildet sich immer Dithionat. An platinierter Anode findet dies nach kathodischer oder chemischer Depolarisierung bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr statt. Temperaturerhöhung wirkt günstig auf die Ausbeute ein. Die Sulfitkonzz. sind ohne wesentlichen Einfluß. Die elektrochemische Dithionatbildung läßt sich mit der Persulfat- und Percarbonatbildung vergleichen. Die Tatsache, daß nur aus alkalischer Sulfitlsg. anodisch Dithionat gebildet wird, kann so gedeutet werden, daß nur SO_3''-Ionen Dithionat bilden, was mit der rein chemischen Bildungsweise dieser Salze in Einklang steht. Reine Dithionatlsgg. und Dithionsäurelsgg. werden an der Kathode nicht mehr verändert, während an der Anode eine Oxydation zu Sulfat bis 3 Proz. stattfindet. *M.*

Joh. Pinnow. Ein Beitrag zur titrimetrischen Bestimmung der schwefligen Säure [1]). — *Sulfit* und Thiosulfat lassen sich nicht nebeneinander in Lsg. bestimmen, indem man das Gemisch einmal mit Jod und dann mit Permanganat titriert, denn Sulfit wird durch Permanganat nur teilweise in Sulfat verwandelt. Der Rest tritt als Dithionat auf bis zu 15 Proz. Es wird der Einfluß der Konz., der Temperatur, der Rk. und Säurekonz. auf die Sulfitoxydation durch Permanganat näher untersucht. *M.*

H. Rebenstorff. Das Bleichen mit schwefliger Säure [2]). — Um eine Rose durch SO_2 zu bleichen, taucht man dieselbe vorher in A. oder Ä. zur Entfernung der Wachsschicht der Blütenblätter ein. *M.*

Max Trautz. Zur physikalischen Chemie des Bleikammerprozesses [3]). — Das wichtigste Ergebnis der Arbeit ist, daß infolge der unmeßbar großen Geschwindigkeit der Rkk. die Frage unentschieden bleibt, welche Rk. in der Bleikammer die größte Rolle spielt. Vf. untersucht qualitativ die Oxydation von SO_2 in wäss. und schwefelsauren Lsgg., die ohne den katalytischen Einfluß der Stickstoffverbb. sehr langsam vor sich geht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit der Nitrosylschwefelsäure bei 25° wurde gemessen, ferner wurden Gleichgewichte zwischen NO, HNO_3, H_2SO_4 und H_2O bei verschiedenen Temperaturen

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 91—96. — [2]) Zeitschr. f. phys.-chem. Unterr. **17**, 160; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 634. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 513—610.

bestimmt. Besonders genau wurde das Verhalten der Stickoxydisulfosäure, $NO(HSO_3)_2$, festgestellt, die nach Ansicht des Vfs. bei den Rkk. im Gloverturm eine Rolle spielen kann. Sie entsteht durch Reduktion von Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 selbst in 95%iger Schwefelsäure. Vf. bespricht die Theorien des Bleikammerprozesses, besonders die von Lunge und Raschig, kritisch und stellt zum Schluß die in der Kammer festgestellten Rkk. zusammen. *Fu.*

F. Raschig. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [1]. — In der ausführlichen Abhandlung wird ein Überblick über die Arbeiten des Vfs. gegeben, welche die *Schwefelstickstoffsäuren* betreffen. Dann werden einige Einwände erörtert und neue Resultate gegeben. Freie schweflige und salpetrige Säure treten so gut wie ausschließlich im Molekularverhältnis 1 : 1 zur *Dihydroxylaminsulfosäure*, $(HO)_2N.SO_3H$, bzw. zur *Nitrososulfonsäure*, $ON.SO_3H$, zusammen. Bei der Hydrolyse dieser Verb. entsteht nicht die bimol. untersalpetrige Säure, sondern intermediär das *Nitroxyl*, NOH, das aber in H_2O und N_2O zerfällt. Das Nitroxyl kann auch durch Reduktion von salpetriger Säure durch $SnCl_2$ dargestellt werden. Vf. überträgt dann die Resultate seiner Versuche auf die Theorie der Bleikammer. Zum Schluß wird auf die Möglichkeit der Existenz der Übersalpetersäure, HNO_4, aufmerksam gemacht, welche aus salpetriger Säure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen soll. *M.*

G. Lunge. Zur Theorie des Bleikammerprozesses [2]. — Vf. polemisiert gegen die Raschigsche Theorie des Bleikammerprozesses. *M.*

F. Raschig. Zur Theorie des Bleikammerprozesses. II [3]. — Polemik gegen Lunge. *M.*

E. Divers. Raschigs Theorie des Bleikammerprozesses [4]. — Referierende Zusammenfassung der Raschigschen Arbeiten und Ansichten. *M.*

E. Hartmann und F. Benker. Das Meyersche Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation [5]. — Vff. besprechen ausführlich das Meyersche Tangentialsystem und kommen zu dem Resultat, daß die alte Form der Bleikammern noch vorzuziehen ist. *M.*

Theodor Meyer. Oblong- und Tangentialkammer [6]. — Vf. weist darauf hin, daß Hartmann und Benker die beiden Systeme unter verschiedenen Bedingungen vergleichen. Auf jeden Fall repräsentiert die Einführung des Tangentialsystems einen technischen Fortschritt, der sich bisher als gut und brauchbar erwiesen hat. *M.*

J. K. H. Inglis. Der Stickstoffverlust im Kammerprozeß [7]. — Um die Stickstoffverluste beim *Bleikammerprozeß* aufzuklären, hat Vf. die Abgase verflüssigt und destilliert. Es handelt sich um N_2, O_2, NO, NO_2, N_2O_3, SO_2, CO_2 und vielleicht noch um H_2SO_4-Dampf. Bei — 185° trat Verflüssigung der Gase ein, die dann fraktioniert wurden. Von den 4 Fraktionen bestand die erste aus $N_2 + NO$, die nächste aus $N_2O + CO_2$, die dritte aus SO_2 und die letzte aus $NO_2 + H_2SO_4$.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1398—1420. — [2]) Daselbst, S. 1659—1663. — [3]) Daselbst, S. 1777—1783. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 1178—1182. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 554—558. — [6]) Daselbst, S. 926—929; vgl. auch JB. f. 1903, S. 343. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 643—645.

Eine Berechnung des Gesamtverlustes an Stickstoff (3 Proz. des verbrannten Schwefels) zeigt, daß, wenn dieser N_2 als NO_2 weggehen würde, die Abgase einen Gehalt von 0,1 Proz. NO_2 haben müßten. Die Untersuchung zeigt, daß die Abgase 0,002 Proz. N_2O, 0,02 Proz. SO_2, 0,05 Proz. CO_2, 0,04 Proz. NO, 0,03 Proz. NO_2 enthalten, daß der Stickstoffverlust hier also rund 0,1 Proz. beträgt. *M.*

Hermann Rabe. Temperaturregelung in Bleitürmen [1]. — Vf. bringt in den Bleitürmen „Kühlröhren" an, wodurch eine Verbesserung des Betriebes erreicht wird. *M.*

W. Roscoe Hardwick. Die Herstellung von Schwefelsäure aus arsenhaltigen Pyriten [2]. — Vf. beschreibt ein Verfahren, das ein sehr arsenreiches Erz (1,7 Proz. As) auf Schwefelsäure zu verarbeiten gestattet. *M.*

G. Lunge und K. Reinhardt. Beiträge zur katalytischen Darstellung des Schwefeltrioxyds [3]. — Um sich technischen Verhältnissen möglichst zu nähern, lassen Vff. Gemische von SO_2 und Luft durch eine Röhre strömen, die mit der betreffenden Kontaktsubstanz beschickt und auf bestimmte Temperatur gebracht war. Mit Fe_2O_3 als Katalysator wird bei günstiger physikalischer Oberflächenbeschaffenheit das Maximum der SO_3-Ausbeute bei 625° mit etwa 70 Proz. erreicht. Es ist dabei ohne Einfluß, ob die Gase durch konz. H_2SO_4 oder durch P_2O_5 getrocknet sind. Kiesabbrände, die mit As_2O_3 beladen waren, ergaben im besten Falle dieselbe Ausbeute wie reines Fe_2O_3, ebenso künstlich dargestelltes Ferriarseniat. Auch As_2O_5 wirkt katalytisch. Die Beimischung von $CuSO_4$ oder CuO zum Fe_2O_3 ist bei geringem Zusatz ohne Einfluß; bei größeren Mengen nimmt die Ausbeute deutlich ab. Jenaer Glas und Berliner Porzellan haben nur geringe katalytische Wirkung, im Gegensatz zum kristallisierten und amorphen SiO_2. *M.*

Verein chemischer Fabriken, Mannheim. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid unter Verwendung von Eisenoxyd oder Kiesabbrand als Kontaktsubstanz. [D. R.-P. Nr. 154084] [4]. — Das Verfahren zur Verwendung von reinem Fe_2O_3 oder technischem Kiesabbrand als Kontaktsubstanz ist dadurch gekennzeichnet, daß durchweg As-haltiges Fe_2O_3 verwendet wird. Die Ggw. von As in der Kontaktmasse soll die Kontaktwirkung erhöhen. *Bsch.*

R. Knietsch. Über den Einfluß verdünnender Gase und des Druckes beim Schwefelsäurekontaktverfahren [5]. — Die Gesetzmäßigkeiten, welche für die Gleichgewichtserscheinungen bei Gasgemischen zu erwarten sind, lassen sich nach van't Hoff theoretisch nur für den Idealfall äußerster Verdünnung entwickeln. Es war deshalb nicht a priori selbstverständlich, daß das Massenwirkungsgesetz für alle Verhältnisse der Technik gültig sein muß. Aus diesem Grunde war es theoretisch und praktisch interessant, zu untersuchen, inwieweit das Massenwirkungsgesetz für technische Verhältnisse Gültigkeit besitzt, und es wurde zu diesem Zwecke eine Reihe von Versuchen über den Einfluß verdünnender Gase und des Druckes ausgeführt und deren

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 8—9. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 218—221. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1041—1051. — [4]) Patentbl. **25**, 1493. — [5]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 614—623.

Resultate mit dem Ergebnis der theoretischen Berechnung verglichen. Nachdem durch diese, mit Ausnahme des Wasserdampfes, mit der Theorie gut übereinstimmenden Versuche die wahrscheinliche strenge Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes zureichend bewiesen ist, erhalten einige errechnete Resultate auch praktisches Interesse. So erhält man den gleichen technischen Effekt, ob man die Verschiebung des Gleichgewichts durch Kompression der Röstgase oder durch Vermehrung der O-Menge derselben durch Hinzufügung von reinem O zum Gasgemisch bewirkt, und zwar ist eine Vervielfachung des Druckes in Atmosphären in bezug auf das zu erhaltende Gleichgew. äquivalent der Vervielfachung des O-Gehaltes beim Gleichgew. unter konstantem Druck. Diese Verhältnisse werden durch folgende Tabelle zum Ausdruck gebracht.

Röstgas	Umsatz steigt		Röstgas
	von	von	
von 1 atm. auf	60,0 Proz.	80,0 Proz.	mit 1 O_2-Gehalt beim Gleichgew. 1 atm.
„ 2 „ „	68,2 „	84,8 „	„ 2 O_2 „ „ „ 1 „
„ 3 „ „	72,3 „	87,2 „	„ 3 O_2 „ „ „ 1 „
„ 5 „ „	77,0 „	89,7 „	„ 5 O_2 „ „ „ 1 „

Aus dieser Tabelle folgt, daß sich bei einer Kontaktsubstanz, die z. B. bei 600 bis 700° ihre günstigste Wirkung ausübt, aber bei gewöhnlichem Druck nur eine Ausbeute von 60 Proz. (80 Proz.) erzielen läßt, weder erhöhter Druck noch Hinzufügung von O eine nahezu theoretische Ausbeute erhalten lassen. Es wird also die Rechnung von derartigen Untersuchungen künftig bei ähnlich liegenden Fällen von unnötigen Versuchen abhalten können, und das ist zweifellos ein großer Vorzug der genauen Kenntnis des Massenwirkungsgesetzes. *Bsch.*

Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Reaktivierung unwirksam gewordener Platinkontaktmasse im Schwefelsäurekontaktverfahren. [D. R.-P. Nr. 148196] [1]). — Die unwirksame Platinkontaktmasse wird bei höherer Temperatur der Einw. eines Stromes von trockenem SO_2 so lange ausgesetzt, bis die Reaktivierung beendet ist. Das SO_2 wird entweder allein oder im Gemenge mit anderen O-freien oder O-armen Gasen, oder in Form von Röstgasen mit überschüssigem SO_2-Gehalt verwendet. *Bsch.*

M. L. Keßler. Über die Konzentrierung der Schwefelsäure [2]). — Vf. gibt die Vorzüge seines App. zur Konzentrierung der H_2SO_4 an. *M.*

Bryce Chudleigh Burt. Der Dampfdruck von Schwefelsäurelösungen und der Molekularzustand der Schwefelsäure in konzentrierten Lösungen [3]). — Die Untersuchung wurde mit Rücksicht darauf unternommen, daß sie vielleicht einiges Licht auf die chemischen Vorgänge in der Bleikammer und im Gloverturm werfen würde. Regnault hat die Tensionen von Schwefelsäurelsgg. von 24,26 bis 84,48 Proz. H_2SO_4 und 5 bis 35° bestimmt. Da H_2SO_4 eine schwer flüchtige Substanz ist, ist hierbei nur der verminderte Dampfdruck des H_2O gemessen

---

[1]) Patentbl. 25, 232. — [2]) Monit. scientif. 18, 557—560. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 1339—1354; Chem. News 90, 253; vgl. auch JB. f. 1903, S. 348.

worden. Bei höheren Temperaturen hat, besonders in konz. Lsgg., die H_2SO_4 einen merklichen Dampfdruck, und bei noch höheren Temperaturen wird die Sachlage wegen der Dissoziation der H_2SO_4 in SO_3 und H_2O kompliziert. Die Tensionen wurden auf dynamischem Wege bestimmt, und zwar in einem schon von Innes benutzten App. Aus den gemessenen Drucken wurde dann noch das scheinbare Mol.-Gew. des gelösten Stoffes berechnet. Das Zahlenmaterial bewegt sich zwischen 24,92 und 95,94 Proz. H_2SO_4 und 55 bis 235°. Es ist zu bemerken, daß der Dampfdruck der Schwefelsäure nur minimal ist. In der Diskussion der Resultate wird hervorgehoben, daß das berechnete Mol.-Gew. meistens unter 32,7 liegt, ein Wert, welcher der in 3 Ionen dissoziierten H_2SO_4 entsprechen würde. *M.*

A. W. Saposchnikow. Eigenschaften der Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure. (II. Mitteilung.) Die Dampfdichte und Zusammensetzung des Dampfes der. Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,48 in Gemischen mit konzentrierter Schwefelsäure [1]). — Die Arbeit ist eine Fortsetzung einer schon früher erschienenen [2]). Die Bestimmung der Dampfd. der HNO_3 geschah, wie früher, durch die Messung der Menge HNO_3, welche durch ein bestimmtes Luftvol. beim Passieren eines HNO_3-H_2SO_4-Gemisches mitgerissen wird. Die verwendete HNO_3 hatte D_{15}^{15} 1,478 und enthielt 0,4 Proz. N-Oxyde. Die Schwefelsäure war das reine Monohydrat H_2SO_4. Die Dampfd. der reinen HNO_3 D. 1,48 (85,2 Proz. HNO_3 + 14,8 Proz. H_2O) war viel niedriger als die der HNO_3 D. 1,52, nämlich nur 16,64 mm. Beim allmählichen Zusatz von H_2SO_4 wächst die Dampfd. der HNO_3 und erreicht bei Gemischen mit 35 Proz. H_2SO_4 das Maximum 34,12 mm. Bei der weiteren Steigerung des Gehaltes an H_2SO_4 fällt die Dampfd. der HNO_3 D. 1,48 mit derjenigen der D. 1,52 zusammen und sinkt allmählich, nur wenig vom Henryschen Gesetz abweichend. Die Analyse der Dämpfe zeigte, daß bei Gemischen, welche 100 bis 30 Proz. HNO_3 enthalten, die Dämpfe aus reinem Monohydrat HNO_3 bestehen. Weiter steigt der Gehalt der Dämpfe an *N* (bis zu 24 Proz. N), was augenscheinlich durch die Dehydratation der HNO_3 zu N_2O_5 bedingt ist. Diese Versuche beweisen, daß die H_2SO_4, welche zur wasserhaltigen HNO_3 zugesetzt wird, der letzteren W. entzieht und sie bei der Rk. der Nitrierung aktiver macht. Das Gemisch, welches die maximale Dampfd. besitzt, entspricht fast genau der Zus. $5\,HNO_3 + 2\,H_2SO_4 + 3\,H_2O$. Der Erstarrungsp. der H_2SO_4 wurde zu + 6,535° gefunden. Der Zusatz von HNO_3 erhöht ihn zuerst bis + 7,322° (bei 0,823 Proz. HNO_3), dann fällt er aber und erreicht bei 2,71 Proz. HNO_3 die Temperatur + 3,21°. Die Untersuchung der Erstarrungspp. des Gemisches von HNO_3 und H_2SO_4 wird fortgesetzt. — Im zweiten Teil der Veröffentlichung werden Versuche der Nitrierung von Cellulose durch H_2SO_4–HNO_3-Gemische beschrieben. *Lw.*

A. Saposchnikow. Eigenschaften der Gemische von Salpeter- und Schwefelsäure. (III. Mitteilung.) Die spezifischen Gewichte und die elektrische Leitfähigkeit von Gemischen von Salpetersäure D. 1,48 und

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **49**, 697—708; J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 518—532. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 1098; JB. f. 1903, S. 384.

konzentrierter Schwefelsäure [1]). — Die DD. wurden im Ostwaldschen Pyknometer bei 25° bestimmt und auf W. von 25° bezogen. Die Leitfähigkeit wurde nach der gewöhnlichen Methode mit Wechselstrom bestimmt. Das Maximum der D. wird bei einem Verhältnis von etwa 90 Proz. H_2SO_4 zu 10 Proz. HNO_3 erreicht. Das hängt wahrscheinlich mit der Dehydratation der HNO_3 zu N_2O_5 zusammen. Mit der Abnahme des Gehalts an H_2SO_4 sinkt die D. ziemlich regelmäßig. Die Regelmäßigkeit wird nur bei Ggw. einer großen Menge HNO_3 gestört, was vielleicht durch die Einw. von H_2SO_4 auf die N-Oxyde erklärt werden kann. Die Leitfähigkeit wird durch folgende Tabelle ausgedrückt:

Gew.-Proz. H_2SO_4	Spez. Leitfähigkeit 10^{-4}	Gew.-Proz. H_2SO_4	Spez. Leitfähigkeit 10^{-4}
0	1283	40,09	930,6
1,25	1267	50,0	899,7
2,73	1283	60,73	874,5
5,14	1201	69,77	878,6
10	1109	79,93	911,8
15,30	1111	89,95	1016
20,32	1068	94,71	1023
24,60	1041	100	106,7
30,19	964		

Lw.

B. G. Cobb. Über einige Beobachtungen bei der Elektrolyse von konzentrierter Schwefelsäure [2]). — Schickt man durch konz. *Schwefelsäure* unter Benutzung von Al-Elektroden einen elektrischen Strom von 200 Volt bei 300 Ohm Außenwiderstand hindurch, so ist der Leitungswiderstand zuerst gleich Null, wächst aber dann, so daß nach $^1/_2$ Minute nur 0,021 Amp. hindurchgehen. Diese Widerstandserhöhung wird auf die Bildung einer isolierenden Wasserstoffschicht an der Kathode zurückgeführt. Die Gasentw. an der +-Elektrode war dadurch merkwürdig, daß sie von lebhaftem Funkensprühen unter der Fl. begleitet war, was besonders gut im Dunkeln beobachtet werden konnte. Nach kurzer Zeit blitzte die ganze Oberfläche. Mit steigender Elektrizitätsmenge wurden die Funken lebhafter. Die Fl. wurde inzwischen durch Ausscheidung von Al_2O_3, $Al_2O_3 . Al_2(SO_4)_3$ und S trübe. Das Gew. der +-Elektrode nahm zu. Bei Ggw. von 0,05 Proz. H_2O hörte die Erscheinung auf. Bei Ggw. von Pt-Elektroden wurde das Blitzen nicht beobachtet, wohl aber Ozonbildung, während an der Kathode eine rötlich-braune amorphe Masse gebildet wurde. Kupferelektroden gaben nach $2^1/_2$ Stunden blutrote Funken, während bei Ag nur die Bildung einer schwarzen Masse (Ag_2O_2 oder Ag_4O?) beobachtet wurde. Bei Benutzung von Al-Elektroden und $H_2S_2O_7$ wird meist in der Kälte SO_3 freigemacht, worauf dann das Funkensprühen eintritt. Zusatz einer geringen Menge HNO_3 beseitigt die Lichterscheinung sofort, während sie durch Zusatz von $KMnO_4$ oder $K_2Cr_2O_7$ erhöht wird. Eine sehr kräftige Wirkung erzielt man, wenn man als Kathode eine Aluminiumplatte, als Anode einen mit Glaswolle umgebenen Al-Draht benutzt. *M.*

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 669—671. — [2]) Chem. News **90**, 26—27.

W. Oechsner de Coninck. Synthese von Sulfaten nach M. Spring[1]). — Durch Zusammenschmelzen von $UO_3 . H_2O$, CoO und NiO mit einem geringen Überschuß von Natriumbisulfat wurden die entsprechenden Sulfate erhalten. *M.*

G. A. Hulett und L. H. Duschak. Chlor in dem mittels Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat[2]). — Wird *Schwefelsäure* durch $BaCl_2$ gefällt, so reißt das Baryumsulfat stets Chlor mit. Zur Bestimmung des Chlorgehaltes des Niederschlages lösen die Vff. das Baryumsulfat in konz. H_2SO_4 und leiten einen Luftstrom hindurch, der das Chlor als Chlorwasserstoff in eine Silbernitratlsg. führt, welche zum Schluß zurücktitriert wird. Das Chlor läßt sich so bis auf einige Hundertstel Milligramm bestimmen. Vff. versuchten ferner, die Menge des okkludierten Chlors, das wahrscheinlich als $BaCl_2$ vorliegt, bei der Ausfällung aus Lsgg. bekannter Konz. zu bestimmen. Von Wichtigkeit ist hierbei das Auswaschen des Niederschlages, da die Dauer von der Korngröße abhängt. Je verdünnter die angewendeten Chlorbaryumlsgg. sind, desto geringer ist auch der Chlorgehalt des Niederschlages. Von Einfluß ist hierbei die Zeitdauer des Umrührens, das durch einen Motor besorgt wurde. Von Interesse ist, daß die chlorhaltigen Baryumsulfatniederschläge bei 300° ein konstantes Gew. haben, aber von 325 bis 600° etwas an Gew. abnehmen, indem etwas H_2O und HCl entweicht. Eine Beziehung zwischen diesem „flüchtigen" Chlor und dem „fixen" konnte nicht gefunden werden. Aber auch aus reinem, chlorfreiem, schwefelsaurem Baryum, das bei 140° zum konstanten Gew. getrocknet war, konnte durch Erhitzen bis 500° noch immer H_2O entfernt werden. Von dieser Temperatur an war dann das Gew. konstant. Die chlorhaltigen Baryumsulfatkristalle verhalten sich anders, da sie bei 650° an Gew. verlieren und dann wieder von 900° an, indem sie alkalisch werden. Zwischen 650 und 900° ist der $BaSO_4$-Niederschlag neutral. Vff. nehmen an, daß der Gehalt des Baryumsulfatniederschlages an Cl auf die Bildung von $Ba.Cl.HSO_4$ oder $(BaCl)_2 . SO_4$ und $Ba . 2HSO_4$ zurückzuführen ist. Ausgeschlossen ist auch nicht, daß $BaCl_2$ mit auskristallisiert, da es in demselben Kristallsystem wie das Sulfat vorkommt. *M.*

G. Lunge. Über die Bestimmung der Schwefelsäure, insbesondere in Gegenwart von Eisen[3]). — Vf. beschäftigt sich ausführlich mit dem von Silberberger[4]) erhobenen Vorwurf, daß die *Schwefelsäurebestimmung* nach der von Lunge gegebenen Vorschrift ungenau sei. Dieser Vorwurf wird auf Grund von 44 Analysen als unbegründet zurückgewiesen. Die Lungesche Methode gibt brauchbare Resultate auch in Ggw. von Eisen, während die Silbergersche wegen gewisser Unannehmlichkeiten nicht empfohlen werden kann. Für die Pyritanalyse ist sie sogar zu verwerfen. *M.*

F. W. Küster. Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen[5]). — Richtigstellungen. *M.*

Launcelot W. Andrews. Anwendung von Baryum- und Silberchromat bei der Bestimmung von Sulfaten und Chloriden[6]). — Zur

[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 833. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 196—217. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 913—917, 949—953. — [4]) JB. f. 1903, S. 348 f. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1180. — [6]) Amer. Chem. J. 32, 476—480.

Schwefelsäurebestimmung wird eine wäss. Lsg. von Trichloressigsäure (HCl wird durch die Chromsäure allmählich oxydiert) bei 90° einige Minuten mit $BaCrO_4$ verrührt, dann abgekühlt und einige Tage stehen gelassen. Setzt man die Lsg. einer Sulfatlsg. zu, so wird $BaSO_4$ ausgefällt. Nun wird neutralisiert und das Chromat jodometrisch bestimmt, das der Sulfatmenge äquivalent ist. Zur Chlorbestimmung wendet man eine Silberchromatlösung an, bei der nach der Gleichung: $2\,MCl + Ag_2CrO_4 = 2\,AgCl + M_2CrO_4$ eine der Chlormenge entsprechende Chromatmenge in Lsg. geht und jodometrisch bestimmt werden kann. *M.*

M. Monhaupt. Titration wasserlöslicher Sulfate [1]). — Der Farbenumschlag des Phenolphtaleïns bei der Titration von $BaCl_2$ gegen Na_2CO_3 läßt sich sehr scharf erkennen, wenn der zu titrierenden Lsg. etwas neutraler A. hinzugegeben wird. Die hierauf begründete Methode ist folgende: Das abgewogene Salz (Gemenge von NaCl, CaO, MgO, SO_3, $MgCl_2$ usw.) wird in einem Meßkolben gelöst und mit so viel NaOH versetzt, daß ein Überschuß an Na_2CO_3 und NaOH vorliegt. Dann wird aufgefüllt und abfiltriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit Methylorange gegen HCl titriert und zur Entfernung der CO_2 gekocht. Dann wird $BaCl_2$ hinzugefügt und in der Kälte gegen Na_2CO_3 titriert unter Zusatz von neutralem A. *M.*

G. J. Petrenko. Zur Frage der katalytischen Erscheinungen bei der Gewinnung der Überschwefelsäure [2]). — Vf. gelangt zu folgenden Schlüssen: Bei der Elektrolyse der H_2SO_4 hängt die Ausbeute an $H_2S_2O_8$ von der Pt-Elektrode, der Anode, ab, die sich, wie es scheint, oxydiert und dabei katalytisch wirkt, indem sie die entstehende Menge $H_2S_2O_8$ vermindert. HCl erhöht die Ausbeute fast um das Doppelte. Bei der Verwendung von Ir als Anode ist die Ausbeute geringer als beim *Pt.* Das metallische Ir löst sich als Anode leichter als *Pt* auf. *Lw.*

Thomas Slater Price und John Albert Newton Friend. Einwirkung von kolloidalem Platin auf Gemische von Caroscher Überschwefelsäure mit Hydroperoxyd [3]). — Obwohl *Carosche Säure* und H_2O_2 sonst nicht aufeinander reagieren, wird durch Zusatz von kolloidalem Platin eine Rk. veranlaßt, die nach einer der folgenden Gleichungen verläuft: $H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + O_2$ oder $H_2S_2O_9 + 2\,H_2O_2 = 2\,H_2SO_4 + H_2O + 2\,O_2$. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffentw. ist ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit. *M.*

Erich Müller. Über eine Methode zur Darstellung von Persulfaten [4]). — Ebenso wie die elektrolytische Perjodatbildung bei Ggw. kleiner Mengen Chlor- und Fluorion sehr günstig verläuft, übt das Fluorion auch auf die *Persulfatbildung* einen vorteilhaften Einfluß aus. *M.*

E. Pannain. Zur quantitativen Bestimmung von Persulfaten [5]). — Um das *Persulfat* in Sulfat überzuführen, läßt Vf. Hydrazin darauf einwirken, welches lebhaft reduzierend wirkt und Stickstoff abscheidet, dessen Vol. gemessen wird. *M.*

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 1125—1126. — [2]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1081—1088. — [3]) Chem. News **90**, 262; Chem. Soc. J. **85**, 1526—1533. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 776—781. — [5]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 500—504.

Dioscoride Vitali. Über die antiseptische und physiologische Wirkung der Persulfate und über ihren Nachweis in Vergiftungsfällen [1]). — Entgegen anderen Ansichten ist das antiseptische Vermögen der Persulfate nur gering. Ferner sind die Persulfate giftig. Im Harn lassen sie sich daran erkennen, daß derselbe aus KJ Jod frei macht, mit Bleiacetat einen Niederschlag gibt, ebenso mit Bleiacetat und $BaCl_2$. Beim Erhitzen mit einer Spur Anilin tritt braunschwarze Färbung auf. Strychninnitrat gibt einen kristallinischen Niederschlag. — In größeren Dosen wirkt Persulfat giftig, indem vielleicht im Organismus aus HCl Chlor freigemacht wird. Das Persulfat läßt sich im Körper nicht nachweisen. Es muß daher das Ausgebrochene untersucht werden. Hervorzuheben ist, daß Persulfat bei Strychninvergiftungen ein vortreffliches Gegenmittel ist. *M.*

Selen. Tellur.

A. Gutbier und J. Lohmann. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. I. *Über die Lichtempfindlichkeit des Schwefelselens* [2]). — Die Rotfärbung der durch H_2S aus Lsgg. von seleniger Säure hervorgerufenen Niederschläge kann durch vier Faktoren bedingt sein, nämlich durch Wärme, Zeit, Licht und Druck. *M.*

Jar. Milbauer. Zwei neue Selenverbindungen: Uranylselenid und Kaliumchromiselenid [3]). — Es wurden 7 Tle. Se, 5 Tle. KCy und 1 Tl. Uranoxyd längere Zeit geglüht, ausgewaschen und getrocknet. Der schwarze kristallinische Rückstand war *Uranylselenid*, UrO_2Se, das leicht mit HCl, HNO_3 und allmählich auch mit H_2O reagiert. Zur Darst. des *Kaliumchromiselenids*, $K_2Cr_2Se_4$, wurden 5 Tle. Se, 5 Tle. KCy und 1 Tl. voluminöses Cr_2O_3 zusammen geglüht und dann mit W. behandelt, wobei die Verb. in Form dunkelgrüner Kristalle zurückbleibt. *M.*

B. Gosio. Über die Zersetzung von Selensalzen durch Mikroorganismen [4]). — Ebenso wie Tellursalze werden auch *Selensalze*, besonders *Selenite*, durch Mikroorganismen unter Selenabscheidung zersetzt. *M.*

A. Gutbier, G. Metzner und J. Lohmann. Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Selens [5]). — Fast sämtliche *Selenverbb.* lassen sich leicht in selenige Säure überführen. Vff. haben daher die Reduktion des SeO_2 mit den verschiedenen bekannten Reduktionsmitteln untersucht. Sie empfehlen in erster Linie Hydrazinhydrat, wobei jedoch die Bildung von kolloidalem Selen häufig auftritt. Bei Hydrazinchlorhydrat ist dies weniger der Fall. Die Anwendung der SO_2 liefert bei genauer Befolgung der Vorschriften recht genaue Resultate. Beim Hydroxylaminchlorhydrat ist ein ziemlich langes Kochen erforderlich, ehe die Abscheidung quantitativ ist. Jodwasserstoff ist nicht zu empfehlen, wohl aber ganz besonders das Hydrazinsulfat. Bei unterphosphoriger Säure ist die Abscheidung anfangs langsam. *M.*

---

[1]) Boll. chim. farm. 43, 5—11; Ref. Chem. Centr. 75, I, 749—750. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 325—328. — [3]) Daselbst, S. 450—452. — [4]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, I, 642—645. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 291—304; vgl. auch JB. f. 1903, S. 355.

A. Gutbier. Über die Verwendbarkeit der phosphorigen Säure zur quantitativen Bestimmung von Selen und Tellur [1]). — Durch phosphorige Säure wird weder die *Selensäure* noch die *Tellursäure* reduziert, die selenige und tellurige Säure nur aus stark konz. salzsaurer Lsg. Zur Ausführung der Analyse werden abgewogene Mengen SeO_2 oder TeO_2 in einem Becherglase mit 5 bis 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und mit einer frisch bereiteten wäss. Lsg. von H_3PO_3 zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Se und Te wird im Neubauerschen Tiegel abfiltriert und gewogen. Während die Selenanalysen bis auf 0,3 Proz. stimmen, zeigen die Telluranalysen Differenzen bis 0,61 Proz. *M.*

A. Gutbier und F. Resenscheck. Untersuchungen über das Verhalten der Tellursäure bei der Elektrolyse und über eine neue Modifikation des kolloidalen Tellurs [2]). — Die Versuche zur quantitativen Abscheidung des *Tellurs* durch den elektrischen Strom verliefen resultatlos. Als einmal eine Tellursäurelsg. auf Zugabe von Cyankalium elektrolysiert wurde, färbte sie sich bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. braunviolett, was auf Bildung eines neuen Hydrosols des *Tellurs* zurückgeführt wird. Bei Zugabe von Ammoniumoxalat wurde das schon bekannte stahlblaue Hydrosol erhalten. *M.*

A. Gutbier. Über kolloidales Tellur [3]). — Reinstes *Tellurdioxyd* wurde stark verd. und mit SO_2 reduziert, wobei die braune kolloidale Modifikation des *Tellurs* auftrat. Die störende Wirkung der Elektrolyte auf Kolloide zeigte sich darin, daß das durch Bisulfit gewonnene *Tellursol* nur kurze Zeit haltbar war. Die Reduktion durch unterphosphorige Säure war nicht befriedigend. Durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält man unbeständiges blaugraues Tellursol, ebenso durch Phenylhydrazinchlorhydrat. Sehr schöne und haltbare Tellursole erhält man, wenn den Lsgg. etwas Gummi arabicum zugesetzt wird. Bemerkenswert sind die verschiedenen Farben des Tellursols, die von der Menge des Reduktionsmittels abhängen. *M.*

A. Gutbier und F. Flury. Berichtigung [4]). — Vff. teilen mit, daß ihre Angabe unzutreffend sei, nach welcher Prause die Ansicht ausgesprochen haben sollte, daß *Tellursäure* niemals frei von einem aquamarinblauen Schimmer zu erhalten sei, der von einem Gehalte an Cr_2O_3 herrühre. *Kp.*

A. Gutbier und W. Wagenknecht. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellurdioxyd: Ein neues Verfahren zur Darstellung der Tellursäure [5]). — Vff. bestätigen die Untersuchung P. Köthners, daß TeO_2 in wäss. Lsg. durch Na_2O_2 zu *Tellursäure* oxydiert wird. Sie geben diese Oxydation bei Ggw. von Kalilauge und Natronlauge ausführlich an. *M.*

A. Gutbier und F. Resenscheck. Über die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Tellur [6]). — Während *Tellur* sich in neutraler Lsg. gegen H_2O_2 ganz indifferent verhält, geht es in alkalischer Lsg. zuerst in Telluride und dann in Tellursäure über, wobei ein kleiner Teil allerdings wieder zu Te reduziert wird. Ammoniak ist hierbei als Alkali unwirksam. *M.*

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 448—451; vgl. auch JB. f. 1903, S. 355. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 264—267. — [3]) Daselbst 42, 177—183. — [4]) Daselbst 38, 256. — [5]) Daselbst 40, 260—263. — [6]) Daselbst 42, 174—176.

B. Gosio. Über die Zersetzung von Tellursalzen durch Mikroorganismen [1]). — Hyphomyceten wirken auf As- und Te-Salze verschieden ein, indem aus *Tellursalzen* (K_2TeO_3 in alkalischer Lsg.) viel früher Tellur abgeschieden wird. Auch Schizomyceten und verschiedene Bakterien färben Lsgg. von Tellursalzen dunkel. *M.*

A. Gutbier. Quantitative Bestimmung des Tellurs [2]). — Vf. gibt seine Erfahrungen in der *Telluranalyse* an und weist auf verschiedene Versuchsbedingungen zur Erzielung guter Resultate hin. *M.*

A. Gutbier und F. Resenscheck. Jodometrische Bestimmung der Tellursäure [3]). — Die untersuchte Rk.: $TeO_3 + 2HCl = TeO_2 + H_2O + Cl_2$ genügte nicht den quantitativen Anforderungen. *M.*

Giovanni Pellini. Die quantitative elektrolytische Bestimmung des Tellurs [4]). — Hierüber ist bereits berichtet worden [5]). *M.*

Giovanni Pellini. Die quantitative Tellurbestimmung durch Elektrolyse [6]). — Das Tellur wird auf einer mattierten Kathode niedergeschlagen, die ziemlich rasch rotiert. Die Elektrolyse wird bei 2 Volt Spannung, 0,09 bis 0,12 Amp. und 60° vorgenommen. *M.*

G. Gallo. Eine neue Tellurbestimmung auf elektrolytischem Wege [7]). — Vf. löst in einer mattierten Pt-Schale reines *Tellur* durch Erwärmen mit 10 ccm konz. H_2SO_4 auf, wodurch sich H_2TeO_3 unter Entweichen von SO_2 bildet. Zu dem weißen Abdampfrückstande fügt man etwas H_2O, welches gekocht ist und im CO_2-Strom erkaltete, und 100 bis 150 ccm einer 10%igen Lsg. von Natriumpyrophosphat, die ebenfalls nach kurzem Aufkochen im CO_2-Strom erkaltet ist. Nach Erwärmung auf 60 bis 62° wird mit einer Pt-Spirale als Anode bei $ND_{100} = 0{,}025$ Amp. und 1,8 bis 2 Volt Spannung elektrolysiert. Das Ende der Elektrolyse erkennt man daran, daß die Lsg. durch $SnCl_2$ nicht mehr braun gefärbt wird. Nach dieser Methode vermag man in einer Stunde ungefähr 25 mg Te niederzuschlagen. *M.*

Argongruppe.

F. Henrich. Über einen automatisch wirkenden Apparat, mittels dessen man ein Gasgemisch rasch und sehr vollständig von Stickstoff befreien kann [8]). — Vf. hat, um die unabsorbierbaren Teile von Gasen einiger Wiesbadener Thermalquellen von N zu befreien, einen App. konstruiert, bei dem das Hinüber- und Herüberbefördern des Gases über die CaO-Mg-Mischung automatisch bewerstelligt wird. Das Prinzip dieses App., auf dessen Einzelheiten hier nicht näher eingegangen werden kann, ist, daß man durch Hg-Zufluß aus einem Behälter das Gas austreibt, über die erhitzte Mischung leitet und dann mittels einer Saugvorrichtung aus dem zweiten Behälter in den ersten wieder zurückführt. Die Arbeit enthält eine genaue Beschreibung des App., seine Füllung und seine Bedienung. *Tr.*

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, I, 422—427. — [2]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen 1904, S. 130—133; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1554. — [3]) Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. Erlangen 1904, S. 138—142; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1555. — [4]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 128—133. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 357 f. — [6]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 275—277. — [7]) Daselbst [5] **13**, I, 713—717. — [8]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1755—1757.

James Dewar. Direkte Trennung der flüchtigsten Gase der Luft ohne Verflüssigung [1]). *Tr.*

Henri Moissan und A. Rigaut. Neue Argonbereitung [2]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist schon an anderer Stelle [3]) besprochen. *Tr.*

H. Moissan und A. Rigaut. Über die Anwendung des Calciums zur Bereitung von Argon [4]). — Auch diese Arbeit enthält unter anderem Titel denselben Inhalt wie die oben zitierte Stelle. Der Abhandlung sind allerdings Abbildungen der benutzten App. beigefügt. *Tr.*

H. Moissan. Über die Anwesenheit von Argon in dem Gase der Fumarolen von Guadeloupe [5]). — Die beiden untersuchten Gase entströmen einem W. von 96° und sind frei von CH_4, H und CO. Die Probe, welche von der Fumarole du Nord stammte, schwärzte Hg und enthielt Spuren von HCl, von S-Dampf, 2,7 ccm H_2S, 52,8 ccm CO_2, 7,5 ccm O, 36,07 ccm N, 0,73 ccm *Argon*. Die geringe Menge W., welche beim Auffangen des Gases in der Flasche geblieben war, reagierte sauer, enthielt H_2S, HCl, Spuren von Fe und Ca, suspendierten S, aber keine H_2SO_4. Das Gas der Fumarole Napoleon zeigte Spuren von S-Dampf, 4,5 ccm H_2S, 69,5 ccm CO_2, 2,7 ccm O, 22,32 ccm N, 0,68 ccm *Argon* und war frei von H, CH_4 und CO. Die in der Flasche enthaltene Fl. war stark sauer, mit CO gesättigt, frei von CO_2, stark H_2SO_4-haltig und enthielt suspendierten S, sowie eine kleine Menge von CaO und Fe_2O_3. Die kleine Menge H_2S, die in beiden Gasen vorkommt, hat der Verbrennung sich entziehen können infolge des überschüssigen W.-Dampfes, den beide Gase besitzen. *Tr.*

E. Warburg und Lilienfeld. Über den spektralanalytischen Nachweis des Argons in der atmosphärischen Luft [6]). — Da die Lichtemission eines Gases, welches von einem elektrischen Strome durchflossen wird, sehr von der Art des Stromes abhängig ist, so haben Vff. anstatt der Glimmentladung andere Entladungsformen gewählt, um event. die Empfindlichkeit der spektralanalytischen Rkk. in Gemischen zu steigern. Hierzu wurde ein Schwingungskreis benutzt, der aus Kapazität und Selbstinduktion gebildet war. Zur Selbstinduktion war ein Saletsches Rohr eingeschaltet, ohne Elektroden mit kapillarem Teil. Das von diesem ausgesandte Licht wurde, indem der Schwingungskreis durch ein Induktorium mit Wehnelt-Unterbrecher erregt wurde, beobachtet. Die Rkk. wurden hierdurch empfindlicher, und man konnte 1 Proz. *Argon* in der Atmosphäre auf diese Weise mühelos nachweisen. Vff. wollen die beschriebene Schaltung auch zur Untersuchung von aus verschiedenen Mineralien stammenden Gasen benutzen, desgleichen auch die Emanation des Radiums untersuchen. *Tr.*

Henri Moissan. Über die Argonbestimmung in atmosphärischer Luft [7]). — Hierüber ist schon berichtet worden [8]). *Tr.*

Julius Thomsen. Die in einigen grönländischen Mineralien enthaltenen Gase [9]). — Eine auffallende Glüherscheinung und Entw. von

---

[1]) Ann. chim. phys. [8] 3, 12—20; vgl. diesen JB., S 28. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 735—738. — [3]) Compt. rend. 137, 773—777; vgl. JB. f. 1903, S. 360. — [4]) Ann. chim. phys. [8] 2, 433—440. — [5]) Compt. rend. 138, 936—938; Bull. soc. chim. [3] 31, 1001—1003. — [6]) Berl. Akad. Ber. 1904, S. 1196—1197. — [7]) Bull. soc. chim. [3] 31, 729—735. — [8]) Vgl. JB. f. 1903, S. 361. — [9]) Dansk. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1904 [2], S. 53—57; Ref. Chem. Centr. 75, II, 147.

He zeigt ein Fluoride von seltenen Erden enthaltender grönländischer Flußspat. In den entwickelten Gasen hat Vf. neben H, He, CO Kohlenwasserstoffe und CO_2 (von Eisencarbonat herrührend) nachgewiesen. 800 ccm Gas, davon 715 ccm CO_2 enthaltend, wurden aus 1000 g Mineral erhalten. Die Gasentw. wird auf 41 bis 42 ccm CO_2-freies Gas herabgedrückt, wenn man mit HCl, HNO_3 oder beiden Säuren behandelt. Pro 1000 g Mineral bleibt die He-Menge dabei unverändert 24 bis 27 ccm. Auch durch Schmelzen mit KOH oder Behandeln mit konz. H_2SO_4 wird die He-Ausbeute nicht vermindert. He scheint, wenn es gebunden ist, außerordentlich fest gebunden zu sein. Andere grönländische Mineralien, wie Steenstrupit, Eudialyt und ein Silikat aus Ivigtut, geben Gase, aber ohne jede Spur He. Auch beim Erhitzen von blau fluorescierendem, grünem englischem Flußspat zeigt sich das gleiche Verhalten. *Tr.*

James Dewar. Neue Untersuchungen über die Verflüssigung von Helium[1]). — Vf. hat früher gezeigt, daß man mit Holzkohle bei niederer Temperatur sehr leicht einen luftverd. Raum erzielen kann. In Fortsetzung dieser Versuche hat Vf. 2 App., von denen der eine mit H, der andere mit He gefüllt war, verglichen. Zu diesem Zwecke wurden Röhren verwendet, wie man sie zu spektroskopischen Bestimmungen benutzt, nur war jedes Rohr mit einem kleinen Kondensator verschmolzen, der 1 bis 2 g Holzkohle enthielt. Die Röhren waren bei gewöhnlichem Drucke gefüllt. Taucht man die kleinen Kondensatoren in flüssigen H, so erhält man ein ganz vorzügliches Vakuum, und die elektrische Entladung vermag das Rohr nicht mehr zu durchlaufen. Als nun mit He der gleiche Versuch ausgeführt wurde, rief die Entladung in dem Vakuum Phosphorescenzerscheinungen hervor. Ein Funke, der in der Luft eine Länge von 40 cm hatte, vermochte in einem derartig evakuierten Rohre eine Phophorescenz zu erzeugen, gab aber kein He-Spektrum. C erwies sich daher als vorzügliches absorbierendes Mittel bei 20° (absolut), noch besser bei 15° (absolut). Aus einer Anzahl von vergleichsweise mit H gemachten Versuchen ergibt sich, daß der Sdp. des He nahe bei 6° (absolut) liegt. Mit obiger Methode hat Vf. sehr kleine He-Mengen im Regenw., Meerw. und im W. der Themse nachweisen können. *Tr.*

Stickstoff.

R. Knietsch. Die Herstellung reinen komprimierten Stickstoffs für Laboratoriumszwecke[2]). — Der aus $(NH_4)NO_2$ erhaltene N ist nicht frei von N_2O. Die Verwendung von P als Desoxydationsmittel der Luft ist gefährlich, außerdem ist die Wirkung des P nicht schnell und vollkommen genug. Auch das Überleiten von Luft über erhitztes, fein verteiltes Cu führt nur unter besonders günstigen Umständen zu O-freiem N. Vf. bespricht eine Methode, mit welcher es gelingt, vollkommen reinen N zu erzeugen. Sie besteht darin, daß man Luft und überschüssigen H getrennt durch einen Stopfen in eine Pt-Asbest enthaltende Drahtnetzhülle einführt und diese alsdann in ein eisernes Rohr

[1]) Compt. rend. 139, 421—422. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. 1, 673—674.

einschiebt, in welchem aller O ohne äußere Erwärmung in H_2O übergeführt wird. Der noch überschüssige H wird alsdann in der gleichen eisernen Röhre durch erhitztes CuO wiederum vollkommen zu H_2O verbrannt. Der Rest ist reiner N. — Michaelis bemerkt dazu, daß von der Sauerstofffabrik Berlin seit 5 bis 6 Jahren N, komprimiert mit einem Reinheitsgrad von 99,2 bis 99,3 Proz. N, zu haben ist. *Bsch.*

Philippe A. Guye und Alexander Pintza. Dichte des Stickoxyduls und Atomgewicht des Stickstoffs [1]). — Vff. bestimmen die D. von N_2O, indem sie einem System von Meßkolben (mit Manometer) das Gas durch ein angeschaltetes, mit C gefülltes und durch Ä.-CO_2 gekühltes Rohr entziehen. Die Gewichtszunahme dieses Rohres wird ermittelt. Sie finden als Gewicht des Normalliters die Zahl 1,97788. Das Atomgewicht 13,99 des N wird durch diesen Wert nicht beeinflußt. Unter Anwendung des Satzes von den übereinstimmenden Zuständen zur Bestimmung des Mol.-Gew. von N_2O und des Atomgew. von N, und zwar durch Vergleich der DD. von CO_2 und N_2O, die sich nahezu in übereinstimmenden Zuständen befinden, wird der Wert 44,026 für N_2O und daraus 14,013 für N gefunden. Dieser ist aber als ein Maximalwert zu betrachten. *Ba.*

Ph. A. Guye und St. Bogdan. Atomgewicht des Stickstoffs. Analyse durch Wägung des Stickoxyduls [2]). — Vff. haben bei ihrer Methode N_2O in einem Rezipienten gewogen; aus diesem mit einem Hahn verschlossenen Gefäße kann man das Gas in einen App. eintreten lassen, der gleichfalls mit Hähnen verschlossen ist und Eisendraht enthält, der mittels des elektrischen Stromes erhitzt werden kann. Beim Überleiten von N_2O über den erhitzten Fe-Draht wird der O gebunden: Aus dem Gew. des N_2O und der Gewichtszunahme des Fe läßt sich dann das Atomgew. für N berechnen. Als Mittel dieser Versuche wurde 14,007 gefunden für das Atomgew. des N. Das N_2O-Gas zu diesen Versuchen wurde durch Zersetzung einer Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat bzw. -sulfat mittels NOONa erhalten. Vff. meinen, daß das Atomgew. des N sich wohl der Zahl 14,01 nähern dürfte, während man für dasselbe mittels physikalisch-chemischer Methoden den Wert 14,004 ermittelt hat. Vff. versuchten eingangs ihrer Versuche den N in Form von Metallnitrid zu wägen, um eine Kontrollbestimmung zu erhalten, doch haben sie bisher dies noch nicht mit ausreichender Genauigkeit erreichen können. *Tr.*

Adrien Jaquerod und St. Bogdan. Bestimmung des Atomgewichts von Stickstoff durch volumetrische Analyse des Stickoxyduls [3]). — Vff. benutzten einen hermetisch verschlossenen Rezipienten, zersetzten das N_2O durch eine Fe-Spirale, die durch den elektrischen Strom zur Rotglut erhitzt wurde. Es hinterbleibt dann N, dessen Vol. nahezu gleich dem Anfangsvol. ist. Streng genommen sind diese Voll. nicht ganz gleich wegen der Verschiedenheit der Kompressibilität dieser beiden Gase bei gleichem Vol. Diese Differenz bedingt eine Vermehrung des Druckes um etwa 5 mm. Unter Berücksichtigung dieses Druckes, des Anfangsdruckes und der DD. des N_2O und N_2 läßt sich dann das

[1]) Compt. rend. **138**, 677—679. — [2]) Daselbst, S. 1494—1496. — [3]) Daselbst **139**, 49—51.

Atomgew. nach dem Verhältnis $N_2:N_2O$ berechnen. Bei diesen Versuchen wurde N_2O aus Hydroxylaminsalz und NOONa bereitet. Vff. haben zunächst die Druckverhältnisse für N_2O und N_2 bei 0° bestimmt, daraus die Vermehrung des Druckes für 760 mm berechnet und unter Zugrundelegung des Litergew. für $N_2 = 1{,}2504$ g und für $N_2O = 1{,}9779$ g für das Atomgew. des N den Wert 14,019, bezogen auf O = 16, gefunden. Guye und Bogdan haben bei der Gewichtsanalyse den Wert 14,007 ermittelt. Vff. nehmen an, daß der Wert 14,04 für das Atomgew. von N zu hoch ist und daß dieser Wert wahrscheinlich nicht über 14,02 liegt. *Tr.*

Arthur Wiesler. Die Verwertung des freien Stickstoffs [1]. — In diesem vom Vf. gehaltenen Vortrage wird zunächst darauf hingewiesen, daß, obgleich der freie N $^4/_5$ Vol.-Tle. der Atmosphäre bildet, der gebundene N, der sich in der festen und flüssigen Erdrinde befindet, wahrscheinlich kaum ein Millionstel derselben ausmacht. Es wird dann ein historischer Überblick über die Versuche gegeben, welche sich mit dem Problem befassen, den atmosphärischen N für Landwirtschaft und Industrie nutzbar zu machen. Dieses Problem ist für Sprengstofftechnik und Landwirtschaft von eminenter Bedeutung. Die Oxydation des N zu NO ist eine endothermische Rk., bei der zur Unterhaltung des Oxydationsprozesses eine Energie von 21600 Cal. nötig ist. Bei einem rationellen Verfahren zur Herstellung von HNO_3 handelt es sich darum, die Abhängigkeit der Ausbeuten an NO von der Temperatur des Reaktionsgemisches, ferner von der Intensität und Spannung des zugeführten Stromes, von der Zus. des in Rk. getretenen Gasgemisches und schließlich von der Beschaffenheit der Elektroden kennen zu lernen, um die günstigsten Bedingungen und besten Ausbeuten festzüstellen. Die von Lepel, Muthmann und Hofer, Mc Dougall und Howles ausgeführten Versuche lehren, daß die endothermisch verlaufende Oxydation des N zu NO mit steigender Reaktionstemperatur zunimmt, und daß die Ausbeute um so größer ist, je mehr das Verhältnis der Konz. an O und N sich der Zahl 1 nähert, je widerstandsfähiger das Elektrodenmetall, d. h. je höher sein Smp. ist. Muthmann und Hofer benutzten bei der Verbrennung von N zu NO die elektrische Flamme, Ewald Rasch hat als Reaktionsherd und Wärmegeneratoren elektrisch erhitzte Widerstände, d. h. Elektroden aus Leitern zweiter Klasse verwendet. Durch Rotation der Anoden läßt v. Lepel mehrere Flammenbahnen in demselben Entladungsraume entstehen. Während die vorgenannten Versuche sich nur auf das Laboratorium beschränken, hat man in Amerika dieses Problem bereits in die Praxis übertragen, und Vf. bespricht das durch Patente geschützte Verfahren von C. S. Bradley und R. Lovejoy. Schließlich geht Vf. auf solche Verfahren ein, bei denen Luftstickstoff auch zur NH_3-Bildung verwertet wird. Berücksichtigt sind hierbei die Verfahren von H. Ch. Woltereck, von Frank und Caro, sowie die Methode von Ostwald, bei der es sich um die Umwandlung des NH_3 in HNO_3 handelt. *Tr.*

Ch. Kremer, Frankfurt a. M. Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von Ammoniak aus Abwässern durch Einblasen eines heißen

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1713—1719.

Luftstromes[1]). [D. R.-P. Nr. 151980.] — Während die unter Luftabschluß mit Kalkmilch behandelten und in der Destillationsblase durch etagenförmig angeordnete Siebböden regenartig verteilten Abwässer von einer Etage zur anderen niederfallen, wird durch zwischen je 2 Etagen rings um die Blase geführte Rohre heiße Luft durch die tropfenförmig fallende Fl. hindurch senkrecht zur Fallrichtung nach dem im Mittelpunkt befindlichen Gasabzug geblasen zu dem Zwecke, durch die Stoßwirkung die Tropfen zu zerreißen und die Berührungsfläche des heißen Luftstromes zu vergrößern. *Bsch.*

Edgar Philip Perman. Die Zersetzung und Synthese von Ammoniak[2]). — Es ist bekannt, daß beim Erhitzen von NH_3 ein großer Teil desselben zersetzt wird, und man nimmt weiterhin an, daß die Mischung dann in ein chemisches Gleichgew. tritt. Neuere Versuche haben nun gezeigt, daß beim Erhitzen im Porzellanrohr kein Gleichgew. eintritt, bis vollständige oder nahezu vollständige Zers. stattgefunden hat, oder daß die Rk. monomolekular ist. Um die Frage des Gleichgew. zu entscheiden, wurde versucht, wenn möglich einen Gleichgewichtspunkt durch die Synthese zu erreichen. Ein Gemisch von N und H (1 : 3) wurde langsam durch ein rotglühendes Glasrohr in verd. Säure geleitet, die Lsg. wurde dann nach dem Alkalisieren mit Neßler-Reagens auf HN_3 geprüft und zeigte keine Spur von NH_3. Ähnlich verlief der Versuch, wenn das Rohr mit Porzellanstücken gefüllt war. Spuren von NH_3 entstanden jedoch, wenn das Gasgemisch über rotglühendes Fe (oder gewisse andere Metalle) oder über Asbest, Bimsstein oder Stücke eines tönernen Pfeifenstiels geleitet wurde. Die letztgenannten Stoffe enthalten Fe, und dieses scheint als katalytischer Stoff nötig zu sein. Spuren von NH_3 bilden sich, wenn man elektrische Funken durch das Gemisch gehen läßt, und die Gase kommen in etwa $^1/_2$ Stunde ins Gleichgew. Annähernd derselbe Gleichgewichtspunkt wurde erreicht beim Zersetzen von NH_3 durch den elektrischen Funken. War das Vol. konstant, so war mehrstündiges Funkendurchschlagen zur Erreichung dieses Punktes nötig. *Tr.*

E. P. Perman und G. A. S. Atkinson. Die Zersetzung von Ammoniak in der Hitze[3]). — Vff. beschreiben den zur Messung benutzten App. Derselbe besteht im wesentlichen aus einem heizbaren Porzellangefäß und einer Vorrichtung zur Konstanthaltung des Vol. und Ablesung des Druckes. Durch Druckmessung wird das Fortschreiten der Zers. in N und H gemessen. Einer guten Übereinstimmung des Reaktionsverlaufes mit der Theorie waren die katalytischen Wirkungen hinderlich, welche vorwiegend von dem Porzellangefäß ausgingen. Nach mehrfacher Benutzung desselben zeigten sich die Geschwindigkeiten erhöht. Die Temperaturen, bei denen Versuche gemacht wurden, lagen zwischen 677 und 1111°. Bei den höheren Temperaturen verläuft die Rk. im wesentlichen nach der ersten Ordnung. Bei niederen Temperaturen war die Übereinstimmung schlechter. Die Zers. wird stark beschleunigt durch Anwesenheit gewisser Metalle, z. B. Hg, Fe und Pt. *Ba.*

---

[1]) Patentbl. 25, 904. — [2]) Chem. News 90, 182. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. 74, 110—117.

Luigi Santi. Über die Dissoziation des Chlorammoniums[1]). — Eisenspäne werden von konz. NH_4Cl-Lsgg. in der Wärme leicht angegriffen, Magnesiumpulver bereits in der Kälte. Neben Entw. von H und NH_3 entstehen die Doppelsalze $FeCl_2 . 2NH_4Cl$; $MgCl_2 . 2NH_4Cl$. Auch Cd, Zn, Cr, Mn und Sn werden mehr oder weniger leicht von $NH_4 . Cl$-Lsgg. angegriffen. Metalloxyde werden durch trockenes $NH_4 . Cl$ in die betreffenden Chloride, Nickel- und Kobaltoxyd in die betreffenden Metalle verwandelt. Sesquioxyde, wie Fe_2O_3, werden nicht angegriffen. Carbonate werden bereits von $NH_4 . Cl$-Lsgg. unter Entw. von NH_3 und CO_2 zu Chloriden zersetzt, während die Sulfide von Sn und Sb von trockenem NH_4Cl, das Sulfid von Mn und weniger gut das von Zn bereits von NH_4Cl-Lsg. angegriffen werden. Manganate werden von NH_4Cl auch in der Kälte in Permanganate, Chromate in Dichromate verwandelt, aus welch letzteren NH_4Cl Chromsäure frei macht. Baryumsuperoxyd gibt in der Wärme neben NH_3 für Laboratoriumszwecke verwendbare Sauerstoffentw. Die Glykoside werden durch NH_4Cl nicht hydrolysiert, wohl weil die Dissoziation des NH_4Cl in diesen Fällen in engen Grenzen bleibt. *L.*

Peter Fireman. Einwirkung von Ammoniumchlorid auf gewisse Chloride[2]). — Erhitzt man $SbCl_5$ (3 Mol.) und NH_4Cl (2 Mol.) mehrere Tage im Rohre auf 380 bis 410°, so erhält man neben gasförmigen Prodd. (N + HCl) einen aus $SbCl_3$ bestehenden kristallinischen Rückstand. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Gleichung: $3SbCl_5 + 2NH_4Cl = 3SbCl_3 + 8HCl + N_2$. Erhitzt man $SnCl_4$ mit NH_4Cl mehrere Tage auf 400°, so tritt eine merkliche Umsetzung nicht ein. Bei $TiCl_4$ und NH_4Cl, wenn man beide mehrere Tage auf etwa 400° erhitzt, scheint nur ein Doppelsalz zu entstehen. Da $SbCl_5$ durch NH_4Cl vollständig zu $SbCl_3$ reduziert wird, während $SnCl_4$ und $TiCl_4$ unter diesen Bedingungen nicht red. werden, so handelt es sich bei $SbCl_5$ nicht um eine wirkliche Reduktion, sondern um eine Zers. des NH_4Cl durch das aus $SbCl_5$ frei werdende Chlor. Da $SnCl_4$ und $TiCl_4$ selbst bei höheren Temperaturen nicht dissoziiert sind, so bleiben sie, wenn sie in Ggw. von NH_4Cl erhitzt werden, unverändert. Hiernach war zu erwarten, daß $HgCl_2$ unter gleichen Bedingungen sich nicht verändern würde, während $FeCl_3$ und $CuCl_2$ hierbei eine Reduktion erfahren. Erhitzt man $FeCl_3$ mit NH_4Cl lange Zeit im Rohr auf 420°, so tritt folgende Umsetzung ein: $3FeCl_3 + NH_4Cl = 3FeCl_2 + 4HCl + N$. Ähnlich verläuft die Umwandlung von $CuCl_2$ beim längeren Erhitzen auf 400 bis 410°: $3CuCl_2 + NH_4Cl = 3CuCl + 4HCl + N$. Bei $HgCl_2$ konnte nur Doppelsalzbildung ohne jedwede Gasentw. konstatiert werden. Auch $CrCl_3$ wird durch NH_4Cl red., weil es sich dissoziiert: $3CrCl_3 + NH_4Cl = 3CrCl_2 + 4HCl + N$. Vf. will die Einw. von NH_4Cl auf Chloride von einigen Nichtmetallen (C, Si, S) fortsetzen. *Tr.*

J. A. Le Bel. Über die Konstitution des Ammoniums[3]). — Vf. hat früher verschiedene kristallinische Formen beim Pt-Salz des Trimethylisobutylammoniums beobachtet, deren Existenz sich eventuell

---

[1]) Boll. chim. farm. **43**, 673—681; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1625—1626. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 741—747. — [3]) J. chim. phys. (Guye) **2**, 340—346.

durch eine Polymerisation oder durch Dimorphismus erklären lassen könnte. Vf. hat nun dadurch die Stabilität zweier verschiedener Formen zu erhöhen gesucht, daß er für das System $Cl{-}N{\equiv}(XY_3)$ für Y Propyl und X Methyl bzw. Äthyl wählte. Zur Darst. von *Tripropylmethylammoniumchlorid* ließ Vf. CH_3J auf $(C_3H_7)_3N$ oder C_3H_7J auf $(C_3H_7)_2(CH_3)N$ einwirken. Beide Verbb. wurden dann unter denselben Bedingungen in Chloroplatinate umgewandelt. Man erhält so zunächst ein doppelbrechendes, wahrscheinlich klinorhombisches Pt-Salz, das unter der Mutterlauge verschwindet und in Oktaëder übergeht, die frei von Doppelbrechung sind. Da bei dieser Darst. weder eine Veränderung des Lösungsmittels noch der Temperatur vorhanden ist, so ist Dimorphismus ausgeschlossen, und es kann sich bei dieser Erscheinung nur um eine Isomerie oder Polymerie handeln. Vf. hat nun am *Tripropyläthylammoniumchlorid* eine ähnliche Umwandlung der Kristallform des Pt-Salzes beobachtet, allerdings tritt diese in viel kürzerer Zeit als in dem oben erwähnten Falle ein. Diese Verminderung der Stabilität des Pt-Salzes mit zunehmendem C-Gehalt des Radikals ($CH_3 \longrightarrow C_2H_5$) macht eine Isomerie unwahrscheinlich und scheint somit in den beiden angeführten Fällen eine Polymerisation vorzuliegen. Diese Vermutung wird noch durch folgende Beobachtungen gestützt: Die zweite Kristallform geht bei etwa 100° in eine der ersten sehr analoge Form über, und ferner beobachtet man nur eine Form, wenn man für $Y = C_3H_7$ und für X Isobutyl wählt. Vf. nimmt deshalb an, daß die mit dem Ammonium vereinigten Radikale dieselbe Stelle einnehmen. Er nimmt für NH_4Cl die Form einer Pyramide an, deren Spitze von Cl, deren Zentrum von N und deren 4 Ecken an der Basis von den 4 H-Atomen eingenommen sind. *Tr.*

John Cannell Cain. Die Konstitution der Ammoniumverbindungen[1]). — Die von Ampère vorgeschlagene Theorie der NH_4-Verbb. hat von Kekulé Angriffe erfahren. Es werden nun über die Konstitution der NH_4-Verbb. die von Chevreul und Wurz, von Armstrong und von Werner geäußerten Ansichten vom Vf. eingehend besprochen. Die vom Vf. den NH_4-Verbb. zugesprochene Konstitution erklärt er durch die Formeln von Ammoniumchlorid, $H_3N{=}ClH$, und Ammoniumhydroxyd, $H_3N{=}OH_2$, in denen er Cl als 3wertig und O als 4wertig annimmt. Die Tatsache, daß im Falle eines 5wertigen N nur 4 Valenzen mit einem organischen Radikal gebunden sein können und die fünfte immer nur durch Halogen oder OH besetzt ist, wird auf einmal im Lichte dieser Formel erklärt. Die Vereinigung von NH_3 und HCl erklärt sich dann leicht durch die Gleichung: $H_3N + ClH \longrightarrow H_3N{=}ClH$. Die elektrolytische Dissoziation von NH_4-Salzen und NH_4OH steht mit der neuen Formel im Einklang. Die Formel von Ammoniumhydroxyd, $H_3N{=}OH_2$, ist analog derjenigen des W., $H_2O{=}OH_2$, von Wasserstoffsuperoxyd, $O{=}OH_2$, und von Ozon, $O{=}O{=}O$. Die allgemeine Formel von Salzen des NH_3 mit sauerstoffhaltigen Säuren ist $H_3N{=}OHX$, so daß Ammoniumsulfat geschrieben wird

$$\begin{array}{c} H_3N{=}O{-}SO_2{-}O{=}NH_3 \\ \quad\;\; \cdot \qquad\qquad\quad \cdot \\ \quad\;\; H \qquad\qquad\;\; H \end{array}$$

, wobei O vierwertig angenommen ist. Vf. beantwortet dann die Frage, ob

[1]) Chem. News 90, 39—41, 52—53.

letztere Formel in Anbetracht des Isomorphismus des NH_4- und K-Sulfats möglich ist, und verweist darauf, daß ein Unterschied insofern zwischen beiden Salzen besteht, als das eine ohne, das andere mit Wasserabspaltung sich bildet. Vf. nimmt an, daß $\overset{K\ H}{\overset{\cdot\ \cdot}{HO{=}O}}-SO_2-\overset{H\ K}{\overset{\cdot\ \cdot}{O{=}OH}}$ eine mol. Umlagerung erfährt zu $\overset{H\ \ K}{\overset{\cdot\ \ \cdot}{OH{=}O}}-SO_2-\overset{K\ H}{\overset{\cdot\ \cdot}{O{=}OH}}$ und dieses unter H_2O-Abspaltung in $\overset{K}{\overset{\cdot}{O}}-SO_2-\overset{K}{\overset{\cdot}{O}}$ übergeht. Bei Ammoniumsulfat wird die an das 4 wertige O-Atom gebundene Gruppe bei höherer Temperatur abgespalten. Vf. meint, daß, wenn man bisher als isomorphe Verbb. solche mit so verschiedenen Gruppen, wie X–O–K und $X{-}O{-}N{\equiv}H_4$, angesehen hat, so könne man auch sagen, daß die Gruppen X–O–K und $X{-}O{<}^{H}_{NH_3}$ nicht isomorphen Salzen angehören. Für die Metallammoniumverbb. nimmt Vf. folgende Formeln an: $H_3N{=}ClAg$, $H_3N{=}ClCu$, $H_3N{=}ClPtCl{=}NH_3$. Vf. meint, daß die Richtigkeit seiner Theorie mehr Wahrscheinlichkeit gewinnt durch die Leichtigkeit, mit der man die Existenz von isomeren quaternären Ammoniumsalzen erklären kann. Eine Raumformel erhält man aber, wenn man den Kern N=Cl anstatt eines C-Atoms im Zentrum eines Tetraëders annimmt. Es entspricht dann $-\overset{|}{\underset{|}{N}}{=}Cl-$ dem Bilde $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$. Diese Theorie ist auch auf Phosphoniumverbb. sowie analoge Verbb. des As, Sb, ferner auf Sulphonium-, Oxonium- und Diazoniumverbb. übertragbar. Vf. gibt dann die Schreibweise für Diazoniumsalze, Azoimid und Hydrazine an und erklärt den Übergang der Diazosalze in Syndiazoverbb., die Bildung der Hydrazine aus den Diazosalzen, sowie den Diazotierungsprozeß im Sinne seiner neuen Theorie. *Tr.*

Etienne Rengade. Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Metallammoniumverbindungen[1]). — Die Versuche des Vfs. lehren, daß CO_2 mit Natrium- und Kaliumammonium reagiert. Unter — 50° bildet sich ausschließlich Alkalicarbonat unter Entw. von H. Bei einer weniger niedrigen Temperatur (— 35 bis — 25°) ist die H-Entw. geringer, da derselbe reduzierend wirkt unter Bildung von Alkaliformiat. Diese Bildung von Formiat durch nasc. H und CO_2 in Ggw. von Metallammoniumverb. erinnert an die von Moissan mittels Alkalihydrür und CO_2 ausgeführte Synthese. *Tr.*

F. W. Morse. Bericht über die Bestimmung von Stickstoff[2]). — Es handelt sich in dieser Mitteilung um eine Zusammenstellung von analytischen Daten, die mit verschiedenen stickstoffhaltigen Stoffen von verschiedenen Analytikern ausgeführt sind. Bestimmt sollte werden der Gesamtstickstoff in jeder Probe nach den offiziellen Methoden, die Länge der Digestionszeit bei jedem Versuche, ferner der verwertbare N nach der neutralen Permanganatmethode und nach der alkalischen Permanganatmethode von Jones. Die letztere war als ungünstig bezeichnet

---

[1]) Compt. rend. **138**, 629—631. — [2]) Chem. News **89**, 282—284, 291—292.

worden, bietet jedoch vor der ersteren einige Vorteile. Die Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt. Den Schluß dieser Arbeit bildet eine Diskussion der Versuchsresultate. Hiernach verdient die alkalische Permanganatmethode Beachtung, doch sollte jede der beiden angeführten Methoden so weit vervollkommnet werden, daß man zu besser übereinstimmenden Werten gelangt. *Tr.*

Robert Banks Gibson. Die Bestimmung von Stickstoff nach der Kjeldahlmethode[1]). — Da Kutscher und Steudel mit der Kjeldahlmethode, bei der sie mit H_2SO_4, $CuSO_4$ und $KMnO_4$ zerstörten, keine befriedigenden Resultate für gewisse Stoffe animalischen Ursprungs erhielten, so hat Vf. mit mehreren typischen physiologisch-chemischen Verbb. Kontrollbestimmungen ausgeführt, indem er die Substanzen mit H_2SO_4 (20 ccm) und 10 g K_2SO_4 zerstörte. Das Erhitzen wurde auch noch einige Zeit fortgesetzt, nachdem die Fl. schon farblos geworden war. Untersucht wurden Harnsäure, Hippursäure, Leucin, Tyrosin, Urethane, Thioharnstoff, Phenylmethyloxypyrimidin, o-Aminobenzoësäure und Caseïn. Die Versuche zeigen, daß, wenn auf die Zerstörung und Oxydation der zu analysierenden Prodd. genügende Sorgfalt verwendet wird, man befriedigende Resultate erhält. Bei Substanzen unbekannter Struktur sollte man jedoch eine Kontrolle nach einer anderen Methode nicht unterlassen. *Tr.*

Eduard Jalowetz. Zur Stickstoffbestimmung[2]). — Nach Vf. kann die Beschaffenheit des Glases, welches zu den einzelnen Apparatteilen beim Destillationsprozeß bei der Kjeldahlbestimmung benutzt wird, das Resultat der N-Bestimmung insofern beeinflussen, als Alkali aus dem Glase in das Destillat gelangen kann. Unter Benutzung von verschiedenen Glasaufsätzen konnte bei $^1/_2$stündiger Dest. bei einem blinden Versuche vorgelegtes dest. W. eine Alkalinität, die 0,4 bis 1,2 Proz. Proteïn der Gerste entspricht, zeigen. Aufsätze aus Kaliglas bewährten sich am besten. *Tr.*

K. Barelt und H. Schönewald. Wieweit beeinflußt die Alkalinität des Glases die Genauigkeit der nach Kjeldahl ausgeführten Stickstoffbestimmungen[3])? — Vff. haben die Angaben von Jalowetz kontrolliert. Bei Benutzung vielfach gebrauchter Destillierapp. mit Luftkühlung wurde ein Zuviel an N von 0,0558 bis 0,0359 Proz. entspr. 0,22 bis 0,37 Proz. Proteïn (bei 2 g Einwage) gefunden. Als 400 ccm dest. W. mit 100 g konz. NaOH und etwas Zn destilliert wurden, wurde bei Vorlage von 20 ccm H_2SO_4 statt 37,4 ccm nur 37,15 bis 37,25 ccm Barytlauge gebraucht. Unter Benutzung vollständig neuer Destillierapp. mit Luftkühlung und halbstündiger Dest. mit W. wurden statt 37,4 ccm nur 37,0 bis 37,05 bis 37,2 ccm Barytlauge verbraucht, was + 0,22 bis 0,45 Proz. Proteïn entspricht. Bei 3stündiger Dest. betrug der Fehler + 0,125 Proz. N, entsprechend 0,78 Proz. Eiweiß. Neue App. läßt man daher besser erst einige Stunden mit Wasserdampf gehen und unterbricht die Dest., sobald alles NH_3 übergegangen ist. *Tr.*

E. Blanck. Destillierapparat zur Bestimmung des Stickstoffs nach Kjeldahl[4]). — Vf. benutzt den Rundkolben aus Kaliglas sowohl zum

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 105—110. — [2]) Allgem. Zeitschr. f. Bierbrauerei u. Malzfabrik. 1904; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1068. — [3]) Wochenschr. f. Brauerei **21**, 523; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1068. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 406.

Aufschließen als auch als Destilliergefäß. Derselbe ist mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen einer Durchbohrung ein Hahntrichter, in dessen anderer ein Destillieransatz sich befindet, der aus Kugelrohr, Kühler und Kühlerfortsatz besteht. Gummidichtungen sind bis auf den erwähnten Stopfen vermieden. Der Trichter dient zum Einfüllen der Lauge sowie der Schwefelkaliumlsg. Der Vorzug des genannten App. soll in einem sicheren, ruhigen Gange, der kein Überwachen erheischt, bestehen. Der App. ist von L. Hormuth in Heidelberg zu beziehen. *Tr.*

M. Siegfried. Ein Kjeldahlapparat[1]). — Um das Stoßen der Fl. in dem Kjeldahlkolben, das leicht in Ggw. viel anorganischer Prodd. eintritt, zu vermeiden, hat Vf. ein Gestell konstruiert, bei dem die an einem Eisenstabe befestigten Aufschließkolben mit Hilfe einer excentrischen Übertragung durch einen Motor oder eine Turbine beständig hin und her bewegt werden können. Die Kolben werden mittels regulierbarer Bunsenbrenner, die mit Pilzaufsatz versehen sind, erhitzt. *Tr.*

Nicolas und Delaud. Über einen Apparat zur Stickstoffbestimmung[2]). — Der App. besteht aus einem Kolben zur Aufnahme der Ammoniumsalzlsg. und einem Tropftrichter, welcher die Natriumhypobromitlsg. enthält. Dieser Tropftrichter steht durch einen Kautschukschlauch mit dem Kolben in Verbindung, außerdem besitzt er seitlich eine T-Röhre, welche ihn mit dem Gasometer sowie auch vermittelst Gummischlauches mit dem Kolben verbindet. Auf diese Weise wird erreicht, daß die im Gasometer auftretenden Volumänderungen nur von einer N-Entw. herrühren. Der App. kann auch zur Bestimmung der CO_2 in den Carbonaten, sowie zur Bestimmung des Harnstoffs mittels Hypobromit dienen. *L.*

Léon Débourdeaux. Bestimmung von Stickstoff[3]). — Während die Dumassche Methode zur N-Bestimmung allgemein anwendbar ist, gilt dies nicht von den Verfahren, bei denen N in NH_3 übergeführt wird. Bei Nitroverbb., Cyaniden, Hydrazinen usw. ist auf dem zweiten Wege der N-Gehalt nicht zu ermitteln. So liefert z. B. Caffeïn nach Warentrapp und Will neben NH_3 noch CH_3NH_2. Das vom Vf. vorgeschlagene Verfahren gibt nun bei folgenden Verbb. reines NH_3, das frei von Aminen ist, z. B. bei O-Verbb. des N, bei Hydroxylamin, bei Nitroverbb., deren Kern Phenolcharakter besitzt, bei Nitrilen, Cyaniden und Doppelcyaniden, bei Cyanaten und Sulfocyanaten, bei Amiden und Imiden, wenn am Stickstoff kein C-haltiges Radikal sitzt, und schließlich bei Aminen mit saurem Radikal. Das Verfahren besteht in einer 2maligen Dest. aus einem Kolben, der mit einem modifizierten Schloesingschen App. in Verb. steht. Bei der ersten Dest. wird die Substanz mit 50 g Kaliumhyposulfit und 200 ccm einer K_2S-Lsg. bis zum Trockenwerden des Rückstandes destilliert. Die zweite Dest. soll die letzten Spuren NH_3 austreiben und wird nach Zusatz von 25 ccm KOH und 250 ccm W. ausgeführt. Das abgetriebene NH_3 wird in HCl gesammelt und das NH_4Cl dann gewichtsanalytisch bestimmt. Bei dieser Untersuchung stellte Vf. fest, daß Na_2S oder K_2S nur den N von O-haltigen

[1]) Zeitschr. physiol. Chem. 41, 1—2. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1193—1194. — [3]) Compt. rend. 138, 905—907; Bull. soc. chim. [3] 31, 578—580.

N-Verbb., von NH_2OH und von Amiden, deren NH_2 nicht von neuem ersetzt ist, quantitativ in NH_3 verwandeln. Monosulfide von Alkalien, zu denen NaOH, KOH, Sn, Sb, CH_3COONa, HCOONa, $(COONa)_2$, NaCl oder Na_2SO_4 gefügt ist, führen den N der Pikrinsäure nicht vollständig in NH_3 über, während dies bei $Na_2S + Na_2S_2O_3$ gleichfalls nicht quantitativ, bei Anwendung von K_2S und $K_2S_2O_3$ aber völlig gelingt. Das oben beschriebene Verfahren ist von den geprüften Verfahren das beste, soweit es im einzelnen Falle anwendbar ist. *Tr.*

Ferdinand Jean. Schnelltitration von Ammoniumsulfat und Chlorammonium [1]). — Vf. löst 10 g der Probe in etwa 250 ccm W., fügt 200 ccm NaOH (37 bis 38 g NaOH im Liter) zu, füllt auf 500 ccm auf und titriert 25 ccm der filtrierten Fl. unter Anwendung von Lackmoid als Indikator mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure. Man gibt dann 25 ccm Fl. und 30 ccm W. in einen 150 ccm-Kolben, kocht $^1/_2$ Stunde und titriert nach Zusatz von etwa 20 ccm W. mit $^1/_{10}$ n-Oxalsäure. Die Differenz beider Titrationen, mit 1,7 bzw. 1,4 multipliziert, gibt den Gehalt an NH_3 bzw. an N; mit 6,6 multipliziert, erhält man den Prozentgehalt an Ammoniumsulfat. *Tr.*

Alexander Scott. Die Dampfdichte von Hydrazinhydrat [2]). — Aus den Untersuchungen von Curtius und Schultz [3]) ergibt sich, daß Hydrazin und W. im Dampfzustande bei 100° vollkommen verbunden sind, bei 170° vollständig dissoziiert sind und daß dann bei höheren Temperaturen diese Substanzen wieder komplexere Moll. bilden, als es bei 100° der Fall ist. Vf. hat diese Angaben mit sehr reinem Hydrazinhydrat nach den Methoden von Hofmann, V. Meyer und mit dem App. von Lumsden kontrolliert und hierbei folgendes konstatiert. Bei 100° im Vakuum ist dampfförmiges Hydrazinhydrat in Hydrazin und W. bis zu einem Betrage von 58 Proz. und bei 140° vollständig dissoziiert. Bei 183° unter gewöhnlichem Druck tritt eine weitere Veränderung ein, nämlich eine Zers. in N und NH_3. Bei 460 und 480° ist nicht nur diese Zers. vollendet, sondern NH_3 beginnt sich auch weiter zu zersetzen. Bei 183° greift O der Luft das Hydrazin an, speziell, wenn man unter etwas vermehrtem Druck arbeitet, obgleich unter ähnlichen Druckverhältnissen Hydrazin in einer N-Atm. in Ggw. von W. beständig zu sein scheint, nicht aber mehr bei 300°. Die Anfangstemperatur und der Zersetzungsgrad scheinen stark von der Natur der Oberflächen, denen der Hydrazindampf ausgesetzt ist, abzuhängen, sowie auch von einer eventuellen Verdünnung mit Gasen. *Tr.*

A. Purgotti und L. Zanichelli. Über die Katalyse des Hydrazins [4]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Tanatar [5]) und im Anschluß an eine frühere Arbeit [6]) teilen Vff. über neue Versuche folgendes mit: Bei der Katalyse von Hydrazinsulfat verliert Pt bei längerer Einw. nach und nach, besonders infolge der Temperatur, sein Katalysierungsvermögen und erlangt es nicht wieder weder beim Abkühlen, noch beim Entfernen des Reaktionsprod., wenn man dafür Sorge trägt, daß Pt nicht mit der Luft in Berührung kommt. Wäscht man solches Pt und trocknet

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 257; Ref. Chem. Centr. 75, II, 729. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 913—918. — [3]) J. pr. Chem. [2] 42, 521; JB. f. 1890, S. 1093. — [4]) Gazz. chim. ital. 34, I, 57—87. — [5]) Zeitschr. physik. Chem. 40, 474; 41, 37. — [6]) Gazz. chim. ital. 26, II, 559—573; JB. f. 1896, S. 2052.

es an der Luft, so erhält es seine Aktivität wieder. Diese Aktivität geht beim längeren Kochen mit reinem W. wieder verloren, es erlangt sie dann beim Abkühlen nicht wieder, wenn man die Berührung mit Luft verhütet. Erhitzt man Pt-Schwarz im H-Strom und läßt dann in H erkalten, so beobachtet man die gleiche Unwirksamkeit. Pt-Schwarz, das so bereitet ist, daß es mit Luft nicht in Berührung kam, erweist sich gleichfalls als inaktiv, während das gleiche Präparat aktiv ist, wenn es an der Luft erkaltet und getrocknet ist. Je feiner die Verteilung, um so größer ist die Aktivität vom Pt-Schwarz. Die Aktivität hängt demnach von dem eingeschlossenen O beim Präparat ab. Ein gegen Hydrazinsulfat inaktives Pt erwies sich gegen H_2O_2 und NH_2OH aktiv, und trotzdem vermögen die genannten Substanzen es nicht gegen Hydrazin aktiv zu machen. Die katalytische Zers. ist mithin beim Hydrazin verschieden von derjenigen des NH_2OH. Da Pt, wenn es als Katalysator dienen soll, okkludierten O nötig hat, so wird zur Katalyse ein Pt-O-System nötig sein. Da durch erhöhte Temperatur für Hydrazin inaktiv gewordenes Pt seine Wirksamkeit gegen H_2O_2 und NH_2OH bewahrt hat, so scheint hier eine gewisse Analogie zwischen organischen Fermenten und dem Pt-Schwarz zu bestehen. So ist es bekannt, daß organische Fermente bei einer gewissen Temperatur die Eigenschaft, H_2O_2 zu zersetzen, verlieren, trotzdem aber doch ihnen spezifische Fermentwirkungen behalten. Versuche, bei denen die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydrazinsulfats bestimmt wurde und die tabellarisch und graphisch verzeichnet sind, zeigen, daß dieselbe ziemlich proportional der Pt-Menge vermehrt wird. Es wurden zu diesen Versuchen Lsgg. von 1,3 g $N_2H_4H_2SO_4$ in 100, 200 und 300 ccm W. verwandt, die Pt-Menge betrug 5 bis 50 mg, der entwickelte N wurde dann in gewissen Zeitintervallen gemessen. Als die Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Hydrazinsalzen (Nitrat, Acetat, Carbonat, Sulfat, Monochlorid, Bichlorid, Mono- und Bibromid) ermittelt wurde, ergab sich, daß die im Hydrazinsalz gebundene Säure, in Lsg. dissoziiert, auf Pt als Gift wirkt, und daß man gemäß dem größeren oder geringeren Giftgrade eine kleinere oder größere Zersetzungsgeschwindigkeit beobachtet. Vff. haben schließlich den Einfluß eines Säurezusatzes auf die Katalyse des Hydrazinsulfats geprüft. Es wurde immer dieselbe Hydrazinsalzlsg. mit derselben Pt-Menge unter Zusatz von H_2SO_4, HF, HCl, HBr, HJ, H_3PO_4, BO_3H_3 und einer Reihe von organischen Säuren angewandt. Mit Ausnahme von H_3BO_3 zeigten alle Säuren eine hemmende Wirkung. Bei gleicher Konz. der H-Ionen war jedoch die Wirkung der verschiedenen Säuren nicht die gleiche, jeder Säure war eine hemmende Wirkung spezifisch. Von den anorganischen Säuren war die HJ-Säure am stärksten wirksam, alle organischen Säuren waren gleichfalls sehr wirksam, am stärksten HCOOH; $HgCl_2$ und H_2S wirken ebenfalls hemmend auf die Katalyse, und zwar H_2S noch mehr als $HgCl_2$. Das Verhalten der NO_3H bei der Katalyse wollen Vff. noch eingehender studieren, desgleichen das Verhalten anderer Katalysatoren, wie Pd, gegen Hydrazinsalze. *Tr.*

Enrico Rimini. Über die Bestimmung des Hydrazins und einiger Derivate desselben[1]). — Hierüber ist bereits berichtet worden[2]). *Tr.*

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 224—230. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 374.

L. M. Dennis und A. W. Browne. Stickstoffwasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride[1]). — Zunächst enthält diese Arbeit einen kurzen historischen Überblick der einschlägigen Literatur von Stickstoffwasserstoffsäure und von den anorganischen Trinitriden. Der zweite Teil befaßt sich mit der experimentellen Prüfung der Darstellungsmethode von W. Wislicenus für N_3H, ferner mit der Zus. gewisser anorganischer Trinitride, mit einer Methode zum Nachweis dieser Säure und ihrer Salze und schließlich mit der Rk. zwischen N_3H und $KMnO_4$ in Ggw. von H_2SO_4. Der experimentelle Teil, der sich mit dem Studium der Wislicenusschen Methode befaßt, enthält die Bereitung von Natriumamid, die Umsetzung des letzteren mit N_2O zu N_3Na und die Gewinnung von N_3H aus N_3Na. Auf Grund ihrer ausführlichen Untersuchung kommen Vff. schließlich zu folgender Darstellungsmethode: 100 g Na werden in einer Ni-Schale, die in ein eisernes Luftbad eingesetzt ist, in einem mit Natronkalk und KOH getrockneten reinen NH_3-Strome auf 350° erhitzt, indem man dafür sorgt, daß während des Prozesses die Temperatur nicht unter 250° sinkt. Das Einleitungsrohr für NH_3 wird, sobald das Na geschmolzen, unter die Oberfläche des geschmolzenen Metalles getaucht und nach vollendeter Rk. wieder entfernt. Sobald in dem austretenden Gase H nicht mehr auftritt, ist die Umsetzung beendet. Es ist nicht ratsam, gleich die ganze Menge des Natriumamids mit N_2O zur Rk. zu bringen, sondern nur etwa $^1/_4$ desselben. Man entfernt das übrige Amid, vertreibt dann die Luft aus dem App. durch N_2O und erhitzt, wenn dies eingetreten, das Eisenbad auf 190°, indem man das Einlaßrohr für N_2O aber nicht in das geschmolzene Amid eintauchen läßt. Das Ende der Rk. ist erreicht, wenn im austretenden Gase NH_3 nicht mehr nachweisbar ist. Man läßt dann im N_2O-Strome die aus N_3Na und NaOH bestehende Reaktionsmasse erkalten, löst sie in W., fügt zur Lsg. einige Tropfen Lackmus, erhitzt zum Sieden und destilliert unter langsamem Zutropfenlassen von H_2SO_4 (1 : 1) die N_3H ab, bis das Destillat mit $AgNO_3$ keine Rk. mehr zeigt. Die H_2SO_4 wird solange zugegeben, bis sie im Überschuß zugegen ist, N_3H wird in W. aufgefangen. Entgegen den Angaben von Curtius und Rissom zeigen Vff., daß sowohl das Li- als auch das Ba-Salz von N_3H mit 1 Mol. H_2O kristallisieren, was Dennis und Benedict früher schon dargetan hatten. *Silbertrinitrid* soll nach Curtius in W. und verd. Säuren unlöslich sein. Vff. zeigen, daß es sowohl in verd. heißer HNO_3 als auch in heißem W. (0,1 g in 1 l) löslich ist und in kleinen Nadeln kristallisiert. Curtius und Rissom haben gezeigt, daß $FeCl_3$ mit N_3Na eine tiefrote Färbung hervorruft. Nach Vffn. haben alle von ihnen geprüften Trinitride mit $FeCl_3$ diese charakteristische Rk. gegeben. Selbst Silbertrinitrid zeigte in Pyridinlsg. diese Rk. Sie ist sehr empfindlich und tritt noch ein bei 1 auf 100000 Teile. Bei weiteren Versuchen sollte festgestellt werden, ob N_3H sich mit $KMnO_4$ gemäß der Gleichung $2KMnO_4 + 10N_3H + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 15N_2 + 8H_2O$ titrimetrisch bestimmen ließe. Zu einer genauen Bestimmung läßt sich diese Rk. nicht verwerten, da neben N noch O entstand. Ist $KMnO_4$ im Überschuß, so

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 577—612; Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 68—109.

ist der O-Gehalt der entstehenden Gase nicht konstant; besser waren die Resultate, wenn N_3H im Überschuß war. Das entwickelte Gas enthielt dann 92 Proz. N und 8 Proz. O. Die Versuche mit $KMnO_4$ sind insofern von theoretischem Interesse, weil sie möglicherweise einen Einblick in die Struktur des $KMnO_4$ gestatten dürften. *Tr.*

Oswald Silberrad. Die Konstitution von Jodstickstoff[1]). — Die empirische Formel $N_2H_3J_3$ läßt 2 mögliche Konstitutionsformeln, $NH_3:NJ_3$ und $NHJ_2:NH_2J$, zu, jedoch ist noch nicht sicher, welche die richtige ist. Vf. untersucht zur Entscheidung der Frage die Einw. von Zinkäthyl auf Jodstickstoff. Ersteres reagiert langsam mit *Jodstickstoff* unter Bildung von flüchtigen Paraffinen, sowie einer weißen amorphen, in Ä. unl. Masse. Wird diese mit verd. Säure behandelt und sodann mit Pottaschelsg. der Dest. unterworfen, so entsteht NH_3 und Triäthylamin. Danach ist die Formel $NH_3:NJ_3$ anzunehmen, und die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung:

I. $NH_3:NJ_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 3\,Zn(C_2H_5)J + NH_3 + N(C_2H_5)_3$
II. $2\,NH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = Zn(NH_2)_2 + 2\,C_2H_6$.

Diese Formel für den Jodstickstoff wird auch durch frühere Untersuchungen des Vfs. gestützt. *L.*

Oswald Silberrad. Die metallischen Derivate von Jodstickstoff und ihr Verhalten in bezug auf ihre Konstitution[2]). — Guyards[3]) Verb. ist ein Cuprosaminperjodid, $Cu_2J_2(5\,NH_3)J_4$, H_2O, kein Derivat des Jodstickstoffs. Es gibt J leicht ab. Auch das Verhalten gegen NH_3, welches Jodstickstoff regeneriert, spricht für den Perjodidcharakter. Durch Behandlung dieser Substanz mit KJ-Lsg. wird ein grüngefärbter Körper, Cu_2J_2, NH_3, $4\,H_2O$, erhalten. Er ist unl. in W., l. in NH_3. Szuhays[4]) Verb. $AgNJ_2$ wurde nach einer Methode dargestellt, welche dem Vf. keinen Körper von konstanter Zus. liefert. Durch Zufügung von Chlorjodlsg. zu ammoniakalischer Ag-Lsg. wurde ein reines Produkt von der Formel NJ_3NH_2Ag erhalten. Diese leicht zersetzliche Substanz ist ll. in KCN und wird durch ammoniakalisches $AgNO_3$ regeneriert. Szuhay zeigte die Bildung eines intermediären K-Salzes. Dies wird widerlegt durch Prüfung der Lsg., welche durch Hinzufügung von KCN zu Jodstickstoff erhalten wird. Genau 3 Mol. KCN waren nötig, um 1 Mol. Jodstickstoff zu lösen, der NH_3-Überschuß beeinflußt die Zahlen nicht. Identifiziert wurden Jodcyan, KJ, K_2CO_3, KCNO, NH_3 und Cyan. Folgende Gleichungen bestehen:

I. $3\,KCN + NH_3NJ_3 + 3\,H_2O = 3\,CNJ + 3\,KOH + 2\,NH_3$
II. $CNJ + 2\,KOH = KCNO + KJ + H_2O$.
III. $2\,KCNO + 3\,H_2O = K_2CO_3 + 2\,NH_3 + CO_2$.

Die Einw. von KCN auf das Ag-Derivat entsprach der Gleichung: $NJ_3:NH_2Ag + 4\,KCN + 4\,H_2O = 3\,CNJ + AgCN + 4\,KOH + 2\,NH_3$. Es wurde gefunden, daß auch Jodcyan keinen Niederschlag von Jodstickstoff erzeugte, wenn es zu NH_3 hinzugefügt wurde, auch bei Ggw. von Ag wurde die Verb. $NJ_3:NH_2Ag$ leicht erhalten. Die Existenz eines intermediären K-Salzes braucht also nicht angenommen zu werden. *Ba.*

[1]) Chem. News **90**, 264. — [2]) Daselbst, S. 301. — [3]) Compt. rend. **97**, 526; JB. f. 1883, S. 308. — [4]) Ber. **26**, 1933; JB. f. 1893, S. 344.

August Leuba. Bestimmung des Hydroxylamins durch Eisenalaun und Kaliumpermanganat[1]). — Eisenalaun wird durch NH_2OH in schwefelsaurer Lsg. zu Oxydul reduziert, dessen Menge man dann mit $KMnO_4$ titrimetrisch ermittelt: $2Fe_2(SO_4)_3 + 2NH_2OH = 4FeSO_4 + 2H_2SO_4 + N_2O + H_2O$. Bezüglich der Ausführung dieser Best. weichen die Angaben in den Handbüchern voneinander ab. So läßt Wurtz die Fl. auf 80 bis 90° erwärmen, während andere Forscher zum Sieden erhitzen. Nach Vf. ist es am zweckmäßigsten, wenn man die Fl. nahe bis zum Sdp., ohne denselben jedoch zu erreichen, erhitzt. Berücksichtigt man dies nicht, so können Fehler von 80 bis 160 Proz. hierdurch hervorgerufen werden. Konz. der H_2SO_4, Überschuß von Eisenalaun, sowie das bei dem Prozesse auftretende N_2O beeinflussen die Rk. nicht. Da der richtige Erhitzungspunkt schwer einzuhalten ist und $KMnO_4$ schon mit NH_2OH allein reagiert, so gibt diese Methode schlechte Resultate und sollte besser durch ein anderes Verfahren ersetzt werden. Titration mit Fehlingscher Lsg. oder auf jodometrischem Wege geht schneller und sicherer. *Tr.*

Arthur Stähler. Volumetrische Bestimmung des Hydroxylamins mittels dreiwertigen Titans[2]). — Vf. hat die Beobachtung gemacht, daß Titantrichlorid durch *Hydroxylaminchlorhydrat* ohne Gasentw. entfärbt wird. Der chemische Vorgang besteht in einer quantitativen Reduktion des vorhandenen Hydroxylamins zu Ammoniak. Da das unverbrauchte 3wertige Titan bequem durch Permanganat, Ferrichlorid oder Kaliumchlorat bestimmt werden kann, so ist eine Titration des Hydroxylamins leicht durchführbar. Die Methode dürfte sich auch zur Bestimmung organischer Hydroxylaminkörper eignen. Hydrazinsulfat wird unter denselben Bedingungen durch Titantrichlorid nicht verändert. *L.*

Tamemasa Haga. Peroxylaminsulfonate und Hydroxylamintrisulfonate (Sulfazilate und Metasulfazilate von Frémy[3]). — Für das von Divers und dem Vf. früher auch als Hydroximinsulfat bezeichnete Salz $HON(SO_3K)_2$ will Vf. jetzt nur noch den Namen *Hydroxylamindisulfonat* benutzen. Das Salz wird durch Oxydationsmittel, namentlich durch Silberoxyd oder Bleisuperoxyd, zu *Hydroxylamintrisulfonat*, $ON(SO_3K)_3$, oxydiert, wobei als Zwischenprod. das unten zu besprechende gefärbte Peroxylaminsulfat auftritt. Die Bruttoumsetzung erfolgt nach der Gleichung: $2PbO_2 + 3HON(SO_3K)_2 + KOH = 2Pb(OH)_2 + 2ON(SO_3K)_3 + KNO_2$. Die Zwischenrk., die zum Peroxylaminsulfat führt, lautet: $(SO_3K)_2NOH + HON(SO_3K)_2 + PbO_2 = (SO_3K)_2NOON(SO_3K)_2 + Pb(OH)_2$. Dieses Salz wird durch W. in *Hydroxylamindi-* und *-trisulfonat* zerlegt: $2(SO_3K)_4N_2O_2 + H_2O = 2(SO_3K)_3NO + (SO_3K)_2NOH + NO_2H$, von denen das Disulfonat wieder oxydiert wird usf. Die Ausbeute an Trisulfonat beträgt etwa 88 Proz. der Theorie. Natriumamalgam reduziert das Salz zu Iminosulfat: $KO.SO_2.O.N(SO_3K)_2 + 2Na = K.O.SO_2.ONa + NaN(SO_3K)_2$. Das Trisulfonat red. saure Permanganatlsg. Bei längerem Stehen der wäss.

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 246—248; Ref. Chem. Centr. 75, II, 729. — [2]) Ber. 37, 4732. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 78—107; Lond. R. Soc. Proc. 19, 281—283; J. of the College of science, Imp. Univ. of Tokyo 19, Heft 15, 43 Seiten.

Lsgg. oder der festen Salze erfolgt Spaltung in Hydroxylamin und Schwefelsäure: $SO_3KON(SO_3K)_2 + 3H_2O = 3KHSO_4 + HONH_2$. Dargestellt und untersucht wurden die Salze $2(SO_3K)_3NO . 3H_2O$, monokline Prismen, l. in 25,37 Tln. W. bei 18°, $(SO_3Na)_3NO . 2H_2O$, monokline Tafeln, l. in 2,84 Tln. W. bei 21,5°, $2(SO_3NH_4)_3 . NO . 3H_2O$, dicke rhombische Tafeln, die dem K-Salz wahrscheinlich isomorph sind, l. in 0,61 Tln. W. bei 16°, und schließlich das Salz $(SO_3PbOPbOH)_3NO . 3H_2O$. Daß die Trisulfonate nur die einfache Formel besitzen und demnach 3wertigen Stickstoff enthalten, ergab sich aus der Mol.-Best. des Natriumsalzes, die durch Ermittelung der Erniedrigung des Umwandlungspunktes von Glaubersalz nach Löwenherz vorgenommen wurde. — Während man für die Darst. des Trisulfonats das Bisulfonat mit überschüssigem Bleisuperoxyd kocht, bis die violette Farbe wieder verschwunden ist, erhitzt man für die Darst. des *Peroxylaminsulfonats* 6 g des Disulfonats mit der gleichen Menge Bleisuperoxyd und 25 g W. nur auf höchstens 40°. Auch andere Oxydationsmittel bewirken die Bildung des Peroxylaminsulfats, die sich durch das Auftreten der violetten Farbe der Lsg. erkennen läßt. Das *Kaliumperoxylaminsulfonat* bildet kleine orangegelbe Nadeln und kann, allerdings unter ziemlichen Verlusten, aus verd. Kalilauge, in der es wl. ist, umkristallisiert werden. Bei 3° lösen 100 Tle. $^1/_{10}$ n-Kalilauge 0,62, bei 29° 6,6 Tle. des Kaliumsalzes. In reinem W. ist das Salz ll., aber sehr zersetzlich nach obiger Gleichung. Durch Reduktionsmittel wird es in Hydroxylamindisulfonat zurückverwandelt, wobei kein Nitrit entsteht, während solches bei der Hydrolyse auftritt. Permanganat wird durch das Salz red. Die spontane Zers. des Salzes wurde vom Vf. untersucht. Die Konstitution des Salzes ergibt sich durch seine umkehrbare Bildung durch Oxydation des Bisulfonats, sowie durch die Rk. mit Kaliumsulfit: $(SO_3K)_2NO.ON(SO_3K)_2 + K.SO_3K = (SO_3K)_2NOK + SO_3KON(SO_3K)_2$. Der Stickstoff ist demnach 3wertig. Die Argumente, die gegen die Annahme 4wertigen Stickstoffs in dem Salze sprechen, werden erörtert. Der Vf. hält es für unwahrscheinlich, daß die blauviolette Farbe, die SO_2 in einer Lsg. von Nitrososchwefelsäure in konz. Schwefelsäure bewirkt, von der Bildung des Peroxylaminsulfonats herrührt. *Bdl.*

Edward Divers. Peroxylaminsulfosäure[1]). — Sabatier hatte angenommen, daß die blauviolette Färbung, die man bei der Einw. von SO_2 auf Nitrososchwefelsäure beobachtet, von der Bildung der Peroxylaminsulfosäure herrührt. Haga[2]) hatte sich gegen diese Annahme geäußert. Vf. begründet, warum er Sabatiers Ansicht für richtig hält, und kommt zu dem Schluß, daß die Färbung durch *Peroxylaminsulfosäure* bewirkt wird. *Ba.*

A. Angeli und F. Angelico. Neue Reaktion des Nitroxyls (Dioxyammoniak[3]). — Mit dem Namen *Nitroxyl* haben Vff. den Rest NOH bezeichnet, der als Anhydrid vom *Dioxyammoniak*, $NH(OH)_2$, zu betrachten ist. Caro-Säure gegenüber zeigt Hydroxylamin ein Verhalten, das für NOH spricht. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß $NH(OH)_2$ W. abspaltet. Das Dioxyammoniak bildet daher ein Glied

[1]) Chem. Soc. J. 85, 108—110. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 67—72.

in der Reihe der Oxydationsprodd. des NH_3, deren Endglied salpetrige Säure ist: NH_3, NH_2OH, $NH(OH)_2$, $N(OH)_3$. Das $NH(OH)_2$ reagiert mit Aldehyden, $R.COH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.C(OH):NOH$, ferner mit wahren Nitrosoverbb., sekundären Aminen und Verbb. mit dem Komplex $-CO.CH_2.CO$. In letzterem Falle gleicht das Verhalten des Dioxyammoniaks demjenigen von $NOOH$, z. B. $-CO.CH_2.CO + (OH)_2.NH \longrightarrow -CO.C(NH).CO-$. Das Phenylhydroxylamin gibt mit Dioxyammoniak eine Diazoverb. ${}^{R}_{OH}{>}NH + NH(OH)_2 = R.N:N(OH) + 2H_2O$. Diese Diazoverb. haben Vff. durch Einw. von α-Naphtol in *Benzolazo-α-naphtol*, $C_{16}H_{12}ON_2 = C_6H_5N:N.C_{10}H_6OH$, übergeführt. Diese neue Rk. zwischen Phenylhydroxylamin und NOH, die zu einer Diazoverb. führt, bietet speziell theoretisches Interesse und bildet auch vermutlich die letzte mögliche Bildungsweise für Diazoverbb., welche die Theorie voraussehen ließ. *Tr.*

F. v. Lepel. Beziehungen zwischen Flammenbogen, Temperatur und Ausbeute an Stickoxyden aus der Luft bei elektrischen Entladungen [1]. — Vf. hat die Eigentümlichkeiten des Flammenbogens zwischen verschiedenen Elektroden (Anode Cu-Draht, Kathode Kohle) bei 11 bis 12 Amp. und 60 Volt studiert. Hierbei ergab sich ein polarer Unterschied der Flammenteile zwischen den Elektroden, was auf spektroskopischem Wege erkannt wurde. Auch das Verhalten der Flamme hinsichtlich der N-Oxydation an den Polen ist verschieden. An der Kathode konnte, wenn man durch enge Porzellanröhren aus beiden Enden der Flammenbahn die Luft durch $FeSO_4$ saugt, NO nachgewiesen werden, während die Menge desselben an der Anode gleich Null war. Nach Entfernung der Porzellanröhren ist hingegen die Rk. an der Anode stärker als an der Kathode. Sonach scheint das Absaugen NO-haltiger Gase an der Anode richtiger zu sein. Muthmann und Hofer sehen die NO-Bildung im hochgespannten Flammenbogen nur als eine Wärmewirkung an. Vf. ist der Ansicht, daß nicht diese allein, sondern vielmehr in der Hauptsache eine elektrische Wirkung maßgebend ist. Vf. hat nun den Einfluß der durch die Stromelemente bestimmten Temperatur des Flammenbogens auf die Ausbeute durch Versuche ermittelt, indem er die Anode rotieren ließ, auf die Kathode Fl. tropfte, den Luftstrom regulierte und die Flammenbogenlänge veränderte. Aus den Versuchen ergibt sich, daß eine Benetzung der Kathode vorteilhaft ist. Außer der Wärmewirkung müssen auch durch die Hitze des Flammenbogens eingeleitete Dissoziationswirkungen eintreten. Die Ausbeute steigt mit der Flammenlänge nur bei feststehender Anode und ist eine mittlere Temperatur im allgemeinen die beste. Nicht die Rotationszahl der Anode, sondern die durch langsamere oder schnellere Rotation bedingte Temperaturänderung veranlaßt den Unterschied an Ausbeute. Für die Ausbeute scheint eine geringere Entladungszahl vorteilhaft, ein Wehneltunterbrecher ist für N-Oxydation durch einen anderen zu ersetzen. Vf. hat die Anode mit Salzlsgg. benetzt und bei Anwendung gewisser Salze hierdurch die Ausbeute erhöht. *Tr.*

---

[1]) Ber. 37, 712—719.

F. v. Lepel. Zur Oxydation des Stickstoffs durch elektrische Flammenausbeute bei Teilung der Flammenbahn [1]). — Vf. hat mit Zweiteilung unter Anwendung des Wagnerunterbrechers und eines rotierenden Verteilers, der mit den Kathoden beider App. durch getrennte Drähte in Verb. stand, gearbeitet. Ein Wehneltunterbrecher erforderte bei annähernd gleichen Proben 5,4 mal mehr Kraft und gab nur 1,6 mal mehr Ausbeute als der Wagnerunterbrecher. In einer Tabelle hat Vf. die Versuche zusammengestellt, bei denen er mit verschiedener Anodenrotation sowie ohne solche, mit 12 Amp. und etwa 60 Volt bei Temperaturen von 46 bis 62° und einer Luftzufuhr von 600 bis 3600 ccm pro Minute arbeitete. Aus diesen Versuchen ergab sich, daß bei gleichen Watts die Ausbeute von der Stärke des Luftstromes abhängig ist, sowie von der Anodenrotation, die Temperatur hingegen scheint keinen wesentlichen Einfluß zu haben. Mittlere Rotation der Anoden und mittlerer Luftstrom gaben die beste Ausbeute. Da für die Bildung von HNO_3 gemäß den Gleichungen $3NO_2 + H_2O = 2HNO_3 + NO$ oder $2NO_2 + O + H_2O = 2HNO_3$ eine gewisse Zeitdauer notwendig ist, so ist die am oberen Teile der Absorptionsvorrichtung gewonnene Säure die stärkere, da die Gase länger mit Luft und Wasserdämpfen in Berührung bleiben. *Tr.*

Rayleigh. Über die Dichte von Stickoxyd [2]). — Messungen des Vfs. sowie von Leduc hatten nicht völlig übereinstimmende Werte ergeben. Vf. reinigt bei Wiederaufnahme der Versuche das NO durch flüssige Luft. Er findet bei einer Reihe sorgfältiger und gut übereinstimmender Versuche einen wenig höheren Wert als früher, nämlich 1,5297. *Ba.*

G. Lunge und E. Berl. Zur Kenntnis der Reaktionen zwischen Stickoxyd und Sauerstoff oder atmosphärischer Luft [3]). — Vff. wenden sich gegen die von Raschig [4]) aufgestellte Behauptung, daß *Stickoxyd* und atmosphärische Luft in Ggw. von W. vorwiegend salpetrige Säure bilde, und widerlegen dieselbe experimentell durch Ermittelung der gebildeten Salpetersäure bzw. salpetrigen Säure bei Anwendung verschiedener Wasser- und Stickstoff-Sauerstoffmengen. Danach erhält man bei einem Optimum des anwesenden W. quantitativ Salpetersäure, bei größeren Wassermengen bildet sich daneben salpetrige Säure, und zwar um so mehr, je mehr W. einwirkt. Die gleichzeitige Anwesenheit von freiem Stickstoff hat keinen erkennbaren Einfluß auf die Rk.; es entsteht ebenfalls quantitativ HNO_3, wenn das Optimum von W. zugegen ist. Die Umwandlung des Stickoxyds in HNO_3 ist eine Zeitrk. Konz. H_2SO_4 ist gegenüber verd. Na(OH) bei der Untersuchung von Stickstoffoxyden als Absorptionsmittel vorzuziehen. *L.*

Marie und R. Marquis. Einwirkung von Kohlensäure auf die Lösungen von Natriumnitrit [5]). — Da die Behauptung Meuniers, daß CO_2 die *salpetrige Säure* aus ihren Salzen nicht austreibe, im Widerspruch steht mit den von den Vffn. gemachten Beobachtungen, so haben

[1]) Ber. 37, 3470—3474. — [2]) Chem. News 90, 153—154; Lond. R. Soc. Proc. 74, 181—183. — [3]) Chemikerzeit. 28, 1243—1245. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1782, 1784; dieser JB., S. 458. — [5]) Compt. rend. 138, 367.

Vff. die Rk. wiederholt und widerlegen durch ihre Versuche die von Meunier gemachte Angabe. *Tr.*

Louis Meunier. Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumnitrit[1]). — Bezugnehmend auf die Mitteilung von C. Marie und R. Marquis teilt Vf. mit, daß das Auftreten von *salpetriger Säure* bei der Einw. von CO_2 auf NOONa-Lsg. nicht stattfindet und daß die von genannten Autoren in Ggw. von JK und Stärkelsg. beobachtete Blaufärbung der letzteren von dem JK herrührt. Vf. hat, um dieses nachzuweisen, NOONa-Lsg. mit CO_2 gesättigt, in dem einen Falle mit JK-Zusatz, im anderen Falle ohne einen solchen Zusatz stehen lassen. Nur im ersteren Falle tritt die Jodstärkefärbung mit Stärkelsg. ein. Bei einem von den gen. Autoren angegebenen Versuche, wo CO_2 in eine Lsg. von NOONa eingeleitet und das Gas dann in eine JK-Stärkelsg. geführt wurde, nimmt Vf. an, daß das von C. Marie und R. Marquis benutzte NOONa kleine Mengen Halogensalze enthielt, die wie das JK bei den vorgenannten Vffn. wirken können. Somit ist bewiesen, daß CO_2 aus NOONa salpetrige Säure nicht frei macht. *Tr.*

C. Marie und R. Marquis. Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumnitritlösungen[2]). — Da Meunier an seiner Behauptung festhält, daß CO_2 aus NOONa keine *salpetrige Säure* austreibe und daß diese von den Vffn. beobachtete Rk. von den angewandten Reagenzien herrühre, so bringen Vff. sowohl theoretische wie experimentelle Belege für ihre Ansicht, indem sie zum Nachweis der NOOH eine Mischung von β-Naphthylamin und Sulfanilsäure verwenden. Mit diesem Reagens gibt eine $5^0/_0$ige, mit ausgekochtem W. bereitete Lsg. keine Rk., während dieselbe Lsg. sich beim Einleiten einiger CO_2-Blasen unmittelbar färbt. Desgleichen wird ein mit dem Reagens getränktes Papier gefärbt, sobald man es in eine mit CO_2 gesättigte NOONa-Lsg. taucht. Läßt man ferner mit dest. W. gewaschene CO_2 in eine konz. NOONa-Lsg. eintreten und leitet das über hydrophile Watte geleitete Gas in das Reagens, so tritt ebenfalls nach wenigen Minuten eine Rk. ein. Vf. bespricht diese Rk. dann vom Standpunkt der Ionentheorie; er zeigt, daß die NOOH-Menge vom Dissoziationsgrad der Körper abhängig und infolgedessen gering ist. *Tr.*

Richard B. Moore. Über die Reaktion zwischen Kohlendioxyd und löslichen Nitriton[3]). — Um über die in der Literatur vorhandenen, sich widersprechenden Angaben sich Klarheit zu verschaffen, hat Vf. geprüft, ob CO_2 aus Lsgg. von KNO_2 bzw. $NaNO_2$ *salpetrige Säure* freimacht, indem er 3 Flaschen mit W. bzw. einer Lsg. von KNO_2 füllte und in die ersten beiden Flaschen, nicht aber in die dritte, CO_2 einleitete, bis die Fl. gesättigt war. In diesen Flaschen hingen über der Fl. Streifen von Jodstärkepapier, ohne jedoch mit der Fl. in Berührung zu kommen. Nur das Papier in der Flasche, die KNO_2 enthielt und deren Inhalt mit CO_2 gesättigt war, zeigte nach einiger Zeit Blaufärbung, während die Papiere in den anderen Gefäßen sich selbst nach mehreren Stunden nicht färbten. Das KNO_2 war frisch bereitet durch Erhitzen von KNO_3, die Lsg. war vor ihrer Verwendung

[1]) Compt. rend. **138**, 502—503. — [2]) Daselbst, S. 694—696. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 959—961.

gekocht. Auch als anstatt von Jodstärkepapier ein mit Metaphenylendiaminchlorhydrat befeuchteter Papierstreifen benutzt wurde, färbte sich nur der eine Streifen des zweiten Gefäßes. Ähnliche Resultate erhielt Vf. mit Lsgg. von Na- oder Ag-Nitrit. Auch durch andere Reagenzien konnte Vf. noch nachweisen, daß CO_2 aus den Nitritlsgg. NOOH frei macht. *Tr.*

W. Neelmeier. Über die Einwirkung von Jod auf Silbernitrit[1]). — Vf. wollte durch Umsetzung der genannten Reagenzien zu einem Dinitryl, $NO_2 . NO_2$, gelangen, erhielt jedoch in quantitativer Ausbeute *Stickstofftetroxyd* bzw. Dioxyd. Die Rk. trat schon bei Zimmertemperatur ein. Trockenes $AgNO_2$ wurde zu diesem Zwecke mit weniger als der berechneten Menge Jod in einem indifferenten Lösungsmittel geschüttelt. Ein aliquoter Teil der das Reaktionsprod. enthaltenden Fl. wurde dann mit NaOH geschüttelt und der Gesamt-N durch Überführung in NH_3, das Nitrit durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt. Als indifferente Lösungsmittel wurden Ligroin, CS_2 und CCl_4 geprüft, doch war letzteres nur für die gen. Versuche brauchbar. Der Versuch lehrte, daß quantitativ Stickstofftetroxyd, aber nicht ein isomeres, gegen NaOH beständiges *Dinitryl* entstand. *Tr.*

G. Lunge. Zur Analyse des Natriumnitrits[2]). — Vf. hat die Chamäleon- sowie die Sulfanilsäuremethode, über deren Brauchbarkeit und Genauigkeit die Ansichten geteilt sind, miteinander verglichen und kommt dabei auf Grund seiner Versuche zu folgendem Ergebnis: Wenn man die Sulfanilsäuremethode so ausführt, daß man von ganz reinem, schließlich über H_2SO_4 getrocknetem Salze ausgeht und als Endpunkt der Rk. denjenigen annimmt, wo eine sofortige Bläuung des Reagenzpapiers eintritt, so erhält man für die Praxis genügend übereinstimmende Resultate. Diese Methode kann daher für den Betriebschemiker sich eignen, während nach Ansicht des Vfs. die Chamäleonmethode für den Handelsverkehr maßgebend sein sollte, da sie ungleich genauer und sicherer für den Anfänger ist als die erstere. Man hat auch im Handel die Chamäleonmethode als Schiedsmethode anerkannt. Die Chamäleonmethode führt Vf. so aus, daß er 45 ccm einer $^1/_2$ n-$KMnO_4$-Lsg., die mit H_2SO_4 angesäuert ist, mit W. von 40° auf 400 ccm verdünnt und zu dieser Fl. eine Lsg. von 23,0 g Natriumnitrit in 1 l W. aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren fließen läßt, bis Entfärbung eintrat. Nach M. Wegener soll man mit der Sulfanilsäuremethode nur dann gute Resultate erhalten, wenn man mit frisch bereiteter Stärkelsg. arbeitet. Die Permanganatmethode soll allerdings in Ggw. von ameisensaurem Salz im Stiche lassen, ein Umstand, der aber wohl beim Handelsnitrit nie eintreten wird. *Tr.*

J. K. Phelps. Bestimmung von Nitriten in Abwesenheit von Luft[3]). — Mit einem früher[4]) schon bei der Bestimmung von HNO_3 benutzten App. hat Vf. die Bestimmung in folgender Weise ausgeführt: Die Flasche des App. enthielt n-Arsenigsäurelsg. im Überschuß, sowie eine konz. Na_2CO_3-Lsg., die Luft wurde aus dem App. durch Kochen

---

[1]) Ber. 37, 1386—1388. — [2]) Chemikerzeit. 28, 501—502. — [3]) Sill. Amer. J. [4] 17, 198—200; Zeitschr. anorg. Chem. 38, 113—116. — [4]) Sill. Amer. J. 14, 440.

vertrieben und H_2SO_4 nach dem Erkalten eingesaugt. Nach sorgfältigem Nachwaschen der Säure läßt man durch dasselbe Trichterrohr die zu analysierende Nitritlsg., die mit JK versetzt ist, einfließen und läßt dann noch so viel H_2SO_4 nachfließen, daß der Flascheninhalt sauer reagiert. Die angewandte Menge As_2O_3 muß ausreichend sein, das freigemachte Jod aufzunehmen. Alsdann gibt man wieder $NaHCO_3$ in konz. Lsg. hinzu bis zur alkalischen Rk. oder bis alles Jod aufgenommen ist, kocht die Mischung einige Minuten, treibt NO_2 aus, kühlt und titriert dann mit $^1/_{10}$ n-Jodlsg. in Ggw. von Stärke. Beleganalysen zeigen, daß man etwas höhere Resultate findet, als die Theorie verlangt. *Tr.*

L. Francesconi und G. Bresciani. Neue praktische Methode zur Darstellung von Nitrosylchlorid [1]). — Diese Darstellungsmethode, die auf der direkten Einw. von Cl auf NO in Ggw. von Tierkohle beruht, ist schon an anderer Stelle [2]) besprochen worden. *Tr.*

Sydney Francis Ashby. Vergleich der nitrifizierenden Kraft von Bodenarten [3]). — Die vom Vf. angewandte Methode bestand darin, eine große Probe bei einer konstanten Tiefe zu entnehmen, dieselbe zu trocknen, gleichmäßig zu pulverisieren, eine geringe Menge des Bodens (0,2 g) in eine sterile Kulturlsg. einzusäen und die Inkubation bei konstanter Temperatur zu erhalten, bis die Nitrifikation in einer wenig aktiven Lsg. mäßig fortschreitet. Die Resultate wurden dann als Teile von hundert des nitrifizierten Gesamt-N berechnet. Die Methode wird bestätigt dadurch, daß ergiebige Proben ziemlich dieselbe nitrifizierende Kraft aus verschiedenen Teilen desselben Feldes ergaben, daß gleiche Aussaat derselben Probe gleiche nitrifizierende Kraft zeigt, daß der N-Verlust durch Denitrifikation und Verflüchtigung des NH_3 während der Inkubation vermindert, die Inkubationsperiode auf 30 Tage begrenzt wird, und daß ein Vergleich der nitrifizierenden Kraft in untersuchten Bodenarten mit dem übereinstimmt, was von diesen bekannt ist. *Tr.*

Edward Divers. Konstitution von Stickstoffperoxyd [4]). — Haga hat gezeigt, daß Fremys Sulfazilat ein Oximperoxyd und eine Verb. mit 3wertigem N ist. Da nach Hantzsch und Semple das Salz von Fremy ein sulfoniertes Stickstoffperoxyd sein soll, so folgt, daß Stickstoffperoxyd ein Nitrosylperoxyd vorstellt. Daß man salpetrige Säure nicht in dieses verwandeln und dann wieder zurückbilden kann, erklärt sich durch die Unbeständigkeit der beiden Verbb. Seine Rk. mit organischen Oximen, wobei es diese in Peroxyd verwandelt und hierbei in salpetrige Säure übergeht, steht im Einklang mit der Natur eines wahren Peroxyds. Analog wird Hydroxylamindisulfonat in ein Peroxylaminsulfonat verwandelt. Auch W. wirkt auf N_2O_4 und auf Peroxylaminsulfonat wesentlich in demselben Sinne. Vf. bespricht eine Anzahl ähnlicher Verbb. und meint, daß man in einem Peroxyd O einwertig annehmen könne. Man muß danach annehmen, daß in einem wahren Peroxyd ein Teil oder aller O an den anderen Rest nur mit seiner halben Wertigkeit gebunden ist. Die Annahme von 4wertigem N stimmt

---

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, II, 13—19. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **12**, II, 75—80; vgl. JB. f. 1903, S. 380 f. — [3]) Chem. Soc. J. **85**, 1158—1170. — [4]) Daselbst, S. 110—113.

nicht damit überein, daß beim Abkühlen von Stickstoffperoxyd die Stickstoffvalenz ab- statt zunimmt. 2O:N:O wird O:NO.ON:O. *Tr.*

N. M. Wittorff. Schmelzpunktdiagramm von Gemischen von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd[1]). — Vf. wollte durch diese Untersuchungen feststellen, ob N_2O_3 eine chemische Verb. ist. Ein vorläufiger Versuch bewies, daß zwischen — 20 und — 45° NO vom N_2O_4 sehr schnell absorbiert wird und sich kein Gas verflüchtigt, wenn NO_2 im kristallisierten Zustande gehalten wird. Man kann auf diese Weise im Laufe einer halben Stunde 6 g NO_2 sättigen, wobei sich das Vol. um $1^1/_2$ mal vergrößert. Die Temperaturerniedrigung auf — 81° steigert die Absorption nicht. Die erhaltene Lsg. ist dunkelblau und kann bei — 81° nicht zur Kristallisation gebracht werden. Sie besteht aus 99,2 Proz. N_2O_3 und 0,8 Proz. NO_2. Es wurden Gemische von verschiedenem NO_2-Gehalt dargestellt. Sie unterscheiden sich durch ihre Farbe fast gar nicht, sie sind alle bei Temperaturen von — 10° und abwärts intensiv dunkelblau gefärbt. Ein Gemisch aus 91,2 Proz. NO_2 und 8,8 Proz. NO beginnt bei — 18° zu erstarren, seine niedrigste eutektische Erstarrungstemperatur ist — 117,5°, seine höchste — 113°, ein Gemisch aus 82,9 Proz. NO_2 und 17,1 Proz. NO fängt bei — 31,7° an zu erstarren (niedrigste eutektische Erstarrungstemperatur — 115°, die höchste — 112,5°), ein Gemisch von 80 Proz. NO_2 und 20 Proz. NO beginnt bei — 37,7° zu erstarren (niedrigste eutektische Erstarrungstemperatur — 117°, höchste — 113,5°), ein Gemisch aus 71 Proz. NO_2 und 29 Proz. NO beginnt bei — 73° zu kristallisieren (niedrigste eutektische Erstarrungstemperatur — 115°, höchste — 112,5°), ein 63,6 Proz. NO_2 enthaltendes Gemisch beginnt bei — 108,5° zu kristallisieren (die niedrigste wie die höchste eutektische Erstarrungstemperatur beträgt — 112°). Die Dauer der eutektischen Kristallisationen wächst bis zum Gemisch, welches 71 Proz. NO_2 enthält, und fällt dann etwas ab. Das reine *Stickstofftrioxyd* schmilzt bei — 103°. Der eutektische Punkt für N_2O_3 und NO ist — 119°. Man kann den Schluß ziehen, daß sich N_2O_3 mit NO bei gewöhnlichem Druck nicht vereinigt und daß beide Stoffe bei einem 42 atm. übersteigenden Druck bei — 103° zwei flüssige Schichten bilden. Das Schmelzpunktdiagramm besteht aus zwei Zweigen. Den einen entlang kristallisiert NO_2 bis zum eutektischen Punkt mit N_2O_3, längs des anderen kristallisiert das N_2O_3 in dunkelblauen Kristallen. Es folgt also aus dieser Arbeit, daß NO_2 und NO keine anderen Verbb. als N_2O_3 in diesen Grenzen liefern. *Lw.*

L. Francesconi und N. Sciacca. Die Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Sauerstoff bei niederer Temperatur[2]). — Es wurde zunächst von den Vffn. die Rk. zwischen NO_2 und überschüssigem O bei niederer Temperatur (fl. Luft) studiert. Weitere Versuche betreffen den Einfluß der Temperatur a) auf die Rk. zwischen überschüssigem O und NO, b) auf die Oxydation von N_2O_3, c) auf die Reduktion von N_2O_4 zu N_2O_3 durch die Einw. von NO und d) auf die Beständigkeit des N_2O_3. Die Vff. geben auf Grund ihrer Versuche folgende Schlußfolgerung: NO und O, beide flüssig, oder NO flüssig oder fest und O

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 857—863. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 447—457.

gasförmig oder auch NO gasförmig und O flüssig, geben immer, in welchem Verhältnis man auch die Komponenten aufeinander einwirken läßt, selbst wenn O in sehr großem Überschuß vorhanden ist, *Stickstofftrioxyd.* Läßt man NO und O im Gaszustande und O im Überschuß aufeinander reagieren, so erhält man N_2O_3 bei Temperaturen unter — 110°. N_2O_3 unterliegt der Einw. von O und geht in Untersalpetersäure (N_2O_4) über bei Temperaturen, die über — 110° liegen. Bei — 150° wird dann wieder N_2O_4 durch die Einw. von NO zu N_2O_3 red. Versuche, die sich mit der Stabilität des N_2O_3 befassen, lehrten, daß es bis — 21° bei gewöhnlichem Druck beständig ist und von da ab dissoziiert. *Tr.*

H. H. Niedenführ in Berlin-Halensee. Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure. [D. R.-P. Nr. 155095][1]). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Entfernung bzw. Oxydation der niederen Stickstoffoxyde ein Zugerzeuger angebracht ist. Derselbe wird zweckmäßig angeordnet zwischen der heiß gehaltenen, an das Entwickelungsgefäß direkt angeschlossenen Verdichtungsvorrichtung für die HNO_3-Dämpfe und dem an Rauminhalt kleineren, zur Oxydation und Verdichtung der niederen Stickstoffoxyde bestimmten Apparatenteil. Die Gase können dabei vor dem Eintritt in den zur Oxydation und Verdichtung der niederen Stickstoffoxyde dienenden Apparatenteil, event. bereits vor Eintritt in den Zugerzeuger gekühlt werden. *Bsch.*

J. Waldbauer in Löwen-Belgien. Verfahren zur Reinigung von Salpetersäure durch Destillation. [D. R.-P. Nr. 155006][2]). — Man läßt die zu reinigende Säure auf körniges oder stückiges Material fließen, welches in dem von außen erhitzten Destilliergefäß sich befindet. Der Zufluß der Säure wird so reguliert, daß sie beim Durchdringen des nach der Gefäßwandung hin immer heißer werdenden körnigen oder stückigen Materials vollständig verdampft, aber nur in Dampfform mit der Gefäßwandung in Berührung kommt. *Bsch.*

F. W. Küster und R. Kremann. Über die Hydrate der Salpetersäure. Eine Antwort an Herrn Hugo Erdmann[3]). — Erdmann nimmt in der konstant siedenden wäss. *Salpetersäure* eine *fünfbasische* Säure $N(OH)_5$ an, außer der noch verschiedene andere mehrbasische Salpetersäuren existieren sollen. Die Vff. zeigen, daß die Schlüsse Erdmanns unzutreffend sind. Reine Salpetersäure wurde durch Gefrierenlassen und Abgießen der Mutterlauge erhalten. Smp. — 41,3°. Eine der Formel $N(OH)_5$ entsprechende Säure von 63,64 Proz. HNO_3 ist nicht, wie Erdmann behauptet, unter — 15° beständig. Im Luftstrom bei — 15° verdampfende Säure wird noch bis zu einem Gehalt von 66,1 Proz. HNO_3 konzentrierter, von da ab verdünnter. Die von Erdmann beschriebene *achtbasische Salpetersäure* $(OH)_4N{-}O{-}N(OH)_4 = 2HNO_3 + 3H_2O$ soll sich durch besondere Zähflüssigkeit auszeichnen. Wie die Vff. in genauen Messungen der Ausflußzeiten bei + 15° und — 15° feststellen, ist die Viskosität einer Lsg. von 65 Proz. HNO_3 am größten, während der achtbasischen Säure 70 Proz. zukommen. Die älteren Resultate Grahams sind von dem Befunde der Vff. abweichend,

[1]) Patentbl. 25, 1645. — [2]) Daselbst. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 1—42; Chemikerzeit. 28, 132—135; vgl. auch JB. f. 1903, S. 383.

weil die benutzte Säure unrein war. Unter Berücksichtigung dieses Faktors findet man Übereinstimmung. Nach Erdmann schmilzt die achtbasische Säure bei — 39°, jedoch schmelzen die aus der Mischung $2HNO_3 . 3H_2O$ sich bei — 39° abscheidenden Kristalle, von der Mutterlauge getrennt, erst bei — 19° wieder, es liegt das Trihydrat $HNO_3 . 3H_2O$ (54 Proz. HNO_3) vor. Die von Erdmann gefundene Übereinstimmung von Analyse und Berechnung ist auf einen Rechenfehler zurückzuführen. Auch die Erdmannsche *vierbasische* Säure existiert nicht, wie überzeugend nachgewiesen wird, wohl aber die *dreibasische*, die allerdings als *Monohydrat der Salpetersäure* $HNO_3 . H_2O$ und nicht als $O{=}N(OH)_3$ aufzufassen ist. Genaue Resultate wurden durch Feststellung der Gefrierpunktskurve für Wasser-Salpetersäuremischungen erhalten. Auch hier ergab sich die Unhaltbarkeit der Erdmannschen Angaben. Die Kurve ergab 2 Maxima, dem Mono- und Trihydrat entsprechend, deren Smpp. zu — 18,5 bzw. — 38,0° im Beckmannschen App. mittels Thermoelementes gefunden wurden. 3 Minima entsprechen den Kryohydraten, — 43°: Eis und Trihydrat, — 42°: Tri- und Monohydrat, — 66°: Monohydrat und Salpetersäure. Die Ergebnisse wurden durch Analysen und Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Letztere wiesen darauf hin, daß das Mono- und Trihydrat auch in der Lsg. bei — 16° beständig sind. Die dilatometrische Messung führte zu den gleichen Resultaten. Schließlich besprechen Vff. die Abflachung der Maxima in den Gefrierpunktskurven, die durch Dissoziation bedingt ist. Man kann aus den durch Zusatz einer Komponente bzw. eines anderen Stoffes hervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen Schlüsse auf die Dissoziationskonstante ziehen. *W. H.*

Ed. Schaller. Notiz über rauchende Salpetersäure [1]). — Vf. hat von roter rauchender HNO_3, die zu vielen technischen Prozessen sich besser eignet als die reine Säure, die aber einen stark wechselnden Wirkungswert besitzt, verschiedene Proben auf ihren Gehalt an niedrigen Stickoxyden (berechnet auf N_2O_4) und an H_2SO_4 geprüft. Im ersteren Falle wurden 7,5 bis 13,5 g in 100 ccm Säure, im zweiten Falle 0,5 bis 8,1 Proz. H_2SO_4 gefunden. Um reine rauchende HNO_3 zu bereiten, verfährt man am besten nach Vanino, indem man HCOH auf reine konz. HNO_3 einwirken läßt. Eine Säure von D. = 1,52, die vollkommen frei von H_2SO_4 ist und 24,5 g Stickoxyd in 100 enthält, erhält man nach Brunner, wenn 100 Tle. gepulverter Natronsalpeter und 3,5 Tle. Stärkemehl mit 100 Tln. konz. H_2SO_4 destilliert werden. *Tr.*

E. Divers. Theorie der Einwirkung von Metallen auf Salpetersäure [2]). — Vf. weist darauf hin, daß die Metalle nach ihrem Verhalten zu *Salpetersäure* sich in 2 Klassen teilen; zu der ersten gehören diejenigen, welche nur einwirken, wenn N_2O_3 als Katalysator vorhanden ist (Ag, Hg, Bi, Cu), zu der zweiten Sn und Zn. Letztere geben primär Nitrate, sowie NH_3, N_2O und N; N_2O_3 entsteht erst sekundär durch Einw. des Metalles auf sein Nitrat. Hydroxylamin, welches gleichfalls sofort entsteht, bildet sich in größerer Menge nur, wenn andere Säuren (H_2SO_4, HCl) gleichzeitig anwesend sind. Untersalpetrige Säure wurde bisher noch nie als Reaktionsprod. beobachtet. *L.*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 594. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1182—1185.

E. Groschuff. Saure Nitrate. Studien über die Löslichkeit der Salze. XIII[1]). — Vf. berichtet in dieser Arbeit über die Gleichgewichtsverhältnisse der sauren Nitrate des Ammoniums und Kaliums. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden nach der thermometrischen Methode ausgeführt, indem bestimmt wurde, bei welcher Temp. die zuvor aus einer Lsg. von bekannter Zus. in möglichst fein verteilter Form ausgeschiedene feste Phase wieder verschwindet. Die Konzentrationsangaben besitzen infolge der Schwierigkeit, wasserfreie HNO_3 darzustellen und unverändert aufzubewahren, einige Unsicherheit. Die angewandte HNO_3 hatte die $D_{20} = 1{,}514$ und enthielt danach 0,2 Proz. W. Dargestellt und untersucht sind die folgenden Salze: *Ammoniumtrinitrat*, $NO_3(NH_4) . 2NO_3H$, prismatische Nadeln, Smp. 29 bis 30°. *Ammoniumdinitrat*, $NO_3(NH_4) . NO_3H$, Blättchen oder dünne, unregelmäßig sechseckige Tafeln, Smp. etwa 12°. Eine Tabelle enthält die Angaben über die Löslichkeit des Ammoniumnitrats in HNO_3. W. zersetzt das Dinitrat, nicht aber das Trinitrat. Hydrate der sauren Salze wurden nicht aufgefunden. Eine weitere Tabelle verzeichnet die Löslichkeit des Trinitrates in W. *Kaliumtrinitrat*, $NO_3K . 2NO_3H$, Prismen, Smp. 22°, bildet mit KNO_3 eine eutektische Mischung. *Kaliumdinitrat*, $NO_3K . NO_3H$. Blättchen. Für die chemische Individualität des Salzes spricht die Existenz einer besonderen Kurve für die Löslichkeit in HNO_3. Gibt mit dem Trinitrat eine eutektische, bei 22° schmelzende Mischung. Bei 28 bis 29° wandelt sich das Dinitrat in neutrales Salz und saure Lsg. um. Das Trinitrat ist hingegen in wenig W. ohne Zers. l., mit viel W. zersetzt es sich unter Ausscheidung von neutralem Salz. Diese Erscheinung ist eingehend studiert, Dinitrat sowie feste Hydrate wurden nicht wahrgenommen. Das Verhalten von $KNO_3 . 2HNO_3$ gegen W., sowie die Löslichkeit von NH_4 und K-Nitrat und ihrer sauren Salze in HNO_3 und der Trinitrate in W. sind am Schluß der Arbeit graphisch dargestellt. *Tr.*

E. Groschuff. Saure Nitrate[2]). — Der Inhalt dieser Arbeit ist zum großen Teil schon an anderer Stelle[3]) besprochen. Es handelt sich um die sauren *Ammoniumnitrate* und sauren *Kaliumnitrate*, um die Löslichkeit des Ammoniumnitrats in HNO_3, sowie um das Verhalten der sauren Ammoniumnitrate gegen W., ferner um die Löslichkeit des Kaliumnitrats in HNO_3 und über die freiwillige Kristallisation und die Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats. Bezüglich der physikalischen Eigenschaften der sauren NH_4- bzw. K-Nitrate sei auf die andere Mitteilung verwiesen. Die Ammoniumnitrate sind in HNO_3 mit Ausnahme des Trinitrats löslicher als die entsprechenden Kaliumsalze. Von den beiden Trinitraten und dem Ammoniumdinitrat existieren gesättigte Lsgg., die an HNO_3 ärmer sind als die zugehörigen Bodenkörper (Lsgg. in neutralem Salz). Dinitrate werden durch W. zersetzt, Ammoniumtrinitrat löst sich ohne Zers. Kaliumtrinitrat wird bei isothermer Wasserzufuhr zwischen etwa — 1 bis 22° zunächst unzersetzt gelöst, dann scheidet sich neutrales Salz aus, das dann weiterhin wieder gelöst wird. Als Bodenkörper einer wäss. Lsg. befindet es sich unterhalb von — 1° in seinem Umwandlungsintervall. Vf. konnte die An-

---

[1]) Ber. 37, 1486—1493. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 1—23. — [3]) Ber. 37, 1486; vgl. das vorangehende Referat.

gabe von Engels, daß die Löslichkeit des Kaliummononitrats in W. auf Zusatz von HNO_3 erst fällt, dann steigt, nicht bestätigt finden. Trinitrat scheidet sich bei um so geringeren HNO_3-Zusätzen ab, je niedriger die Temperatur ist. K- und NH_4-Nitrat lösen sich in HNO_3 unter Wärmeentw. ohne Abscheidung von saurem Salz. Freiwillige Kristallisation und Kristallisationsgeschwindigkeit des Kaliumtrinitrats aus übersättigter Lsg. sind nicht in analoger Weise von der Konz. der Lsg. abhängig. *Tr.*

C. Roth in Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Ammoniumnitrat aus Alkalinitrat und Ammoniumsulfat. [D. R.-P. Nr. 149026][1]). — Man wendet auf 132 Gewichtsteile = 1 Mol $(NH_4)_2SO_4$ und einen 190 oder mehr Gewichtsteile betragenden mol. Überschuß von $NaNO_3$ an, um die bei Anwendung von nur mol. Mengen beider Salze bedingte Bildung von Ammoniumdoppelsalzen zu verhindern oder einzuschränken und so die Ausbeute an $NH_4 . NO_3$ zu erhöhen. *Bsch.*

J. H. Kastle und Elias Elvove. Über die Reduktion von Nitraten durch gewisse Pflanzenextrakte und Metalle und die beschleunigende Wirkung von gewissen Substanzen bei dem Reduktionsprozeß[2]). — Die Vff. haben festzustellen versucht, ob wäss. Extrakte von gewissen Pflanzen *Nitrate* zu Nitriten reduzieren können, d. h. die sog. Denitrifikation veranlassen. Die Versuche, welche von den Vffn. unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführt wurden, zeigten, daß die Kartoffel und auch gewisse andere Pflanzen eine reduzierend wirkende Substanz enthalten, die befähigt ist, Nitrate in Nitrite überzuführen. Am raschesten geht diese Reduktion bei 40 bis 45° vonstatten, sie wird vermehrt durch Steigerung der Nitratmenge sowie der Menge des reduzierenden Extraktes, aufgehoben durch Gifte und Säuren, beschleunigt durch gewisse andere Substanzen, z. B. Aldehyde und Alkohole. Reduzierende Pflanzenextrakte verlieren diese Eigenschaft beim Erhitzen. Beschleunigende Substanzen vermehren die Wirksamkeit des Extraktes, ohne den Gang der Rk. fundamental zu verändern. Zwischen einer solchen Umwandlung und derjenigen, welche von löslichen Fermenten veranlaßt wird, besteht ein bemerkenswerter Parallelismus. Wie weit diese Analogie geht, vermögen die Vff. noch nicht exakt zu beantworten. Das reduzierende Prinzip der Kartoffel scheint in die Klasse der oxydierbaren Substanzen zu gehören, die nur eine begrenzte Menge Nitrat zu reduzieren vermögen. Es müßte deshalb ein passender Name gewählt werden, da man es hier mit eigentlichen Fermenten nicht zu tun hat. Was die beschleunigend wirkenden Substanzen (A., Aldehyd) anbetrifft, so ist es möglich, daß die in der Kartoffel enthaltenen reduzierend wirkenden Substanzen dem Nitrat O entziehen und dieser den Aldehyd usw. oxydiert. Wäre dem so, dann müßte die reduzierende Substanz regeneriert werden und könnte immer neue Mengen von Nitraten umwandeln. Möglicherweise kann sie aber auch einen Teil O aufnehmen und einen anderen Teil an den Beschleuniger abgeben. Schließlich kann auch infolge von Wasserzers. H auftreten und hierdurch die Reduktion des Nitrats erfolgen. So hat Loew z. B. gezeigt, daß Pt-Schwarz, Glucose und KNO_3 unter gewissen Bedingungen NH_3

[1]) Patentbl. 25, 398. — [2]) Amer. Chem. J. 31, 606—641.

bilden. Vff. haben, da diese Beobachtung eine gewisse Analogie mit der Reduktion des Nitrats durch Kartoffelextrakt in Ggw. eines Beschleunigers bietet, das Verhalten von Pt-Schwarz gegen Nitrat bei An- und Abwesenheit eines Beschleunigers geprüft. Hierbei zeigte sich, daß KNO_3 und $NaNO_3$ zu Nitriten reduziert werden und daß die Nitritmenge in Ggw. gewisser dritter Substanzen (A., HCOH und HCOOH) vermehrt wird. Erhitzt man Pt-Schwarz, das aus $PtCl_4$ mittels Zn-Staub bereitet war, auf 100°, so erhöht sich seine Aktivität nur um ein geringes, sehr stark erhöht sich dieselbe jedoch, wenn man es auf 300° erhitzt. Vff. haben auch nach anderen Methoden Pt-Schwarz hergestellt, die Präparate waren jedoch alle viel weniger aktiv. Analysen von Pt-Präparaten ergaben 85,5 bis 90,46 Proz. Pt, die Verunreinigung bestand hauptsächlich aus Zn. Das Zn läßt sich mit Säuren nicht entfernen, beim Erhitzen wird nun die Pt-Zn-Lsg. gelockert, und dies bedingt die Aktivität. Auch Zn-haltiges Ag führte Nitrat in Nitrit über, und zwar nimmt die Nitritmenge in Ggw. von HCOH zu. *Tr.*

Oscar Guttmann. Das älteste Dokument zur Geschichte des Schießpulvers[1]. — Vf. bespricht zunächst die verschiedenen Quellen, welche Aufklärung über die Erkennung der treibenden Kraft von schießpulverähnlichen Mischungen bieten können, und führt dann ein in der Bibliothek von Christchurch in Oxford befindliches, aus dem Jahre 1326 stammendes Manuskript an, das von Walter de Millemete geschrieben ist, das älteste Datum für den Gebrauch des Schießpulvers enthält und andererseits eine interessante Abbildung der frühesten Art der Geschütze sowie ihrer Bedienung gibt. *Tr.*

Léon Debourdeaux. Modifikationen des Verfahrens zur Nitratstickstoffbestimmung nach der Methode von Pelouze-Fresenius[2]. — Vf. kritisiert zunächst das von Bailhache modifizierte Verfahren von Pelouze-Fresenius, macht auf einige Mängel dieser Modifikation aufmerksam und beschreibt schließlich das nachfolgende Verfahren, bei dem derartige Ungenauigkeiten vermieden werden sollen. Der vom Vf. benutzte App. bietet nichts Neues gegen denjenigen von Fresenius und weist nur einen Rückflußkühler auf, durch den die Konzentrierung und ein eventueller HNO_3-Verlust vermieden werden soll. Vf. bringt in den App. die Nitratprobe, treibt mit CO_2 die Luft aus, führt an dem Gaseintrittsrohr 100 ccm Ferrolsg. ein, erhitzt allmählich bis zur Entfärbung, löscht die Flamme, sobald die Fl. entfärbt ist, und läßt in einem verstärkten CO_2-Strome erkalten. Man wäscht dann die Röhren mit ausgekochtem dest. W. nach und titriert schließlich das unzersetzte Ferrosalz mit $KMnO_4$. Die anzuwendende Ferrosalzlsg. muß in der Hitze bereitet sein, damit alle nitrosen Gase, welche die Säure enthalten könnte, ausgetrieben werden. Die $KMnO_4$-Lsg. enthält etwa 20 g im Liter. Bei Nitraten nimmt man mindestens 0,5 g Substanz, bei NO_3NH_4 darf jedoch die Substanzmenge 0,4 bis 0,45 g nicht überschreiten. Die Probe bringt man als Pulver in den App. und löst sie in einer 25 ccm nicht überschreitenden Menge W. Liegt eine Lsg. schon vor und ist sie verdünnter, so konzentriert man sie oder fügt

[1] Zeitschr. angew. Chem. 17, 1060—1062. — [2] Bull. soc. chim. [3] 31, 1—3.

gleichzeitig mit der Ferrosalzlsg. konz. H_2SO_4 zu. Die Fe-Lsg. enthält 150 g $FeSO_4 . 7H_2O$, 500 ccm H_2SO_4 (66° Bé) auf 2000 ccm W. *Tr.*

Léon Debourdeaux. Über ein neues Verfahren zur volumetrischen Nitratstickstoffbestimmung[1]). — Hierüber ist bereits berichtet worden[2]). *Tr.*

G. Bailhache. Über die volumetrische Bestimmung von Salpeterstickstoff durch Eisenoxydulsulfat[3]). — Bei dem App., den Vf. früher benutzte, war der Kautschukstopfen, der den Kolben verschloß, einerseits mit einem Tropftrichter, dessen Rohr bis nahe auf den Boden des Kolbens reichte, andererseits mit einem einfachen Rohr (5 bis 6 cm) versehen, das am oberen Ende fein ausgezogen war. Da bei diesem App. bei anhaltendem Kochen die Fl. sich zuweilen bis zur Abscheidung von $FeSO_4$ konzentrierte, was gegen Ende den Gang der Analyse erschwerte, so hat Vf. an Stelle des ausgezogenen Rohres eine Glasschlange angewendet, die sich in 5 Windungen um das Trichterrohr legt. An die letzte Spirale dieses Rohres ist ein 3 bis 4 mm weites kleines Rohr angeschmolzen, das in scharfer Biegung 7 bis 8 cm der Schlange entlang läuft, sich dann zum zweiten Male abbiegt und mit einem Glastrichter endigt, der ein wenig Hg enthält. Durch diese Mündung kann das Gas leicht entweichen, während Lufteintritt nur dann erfolgen kann, wenn im Kolben ein Vakuum von über 7 cm Hg-Säule entsteht. Die $FeSO_4$-Lsg., welche Vf. bei seinen Versuchen verwendet, enthält 110 g $FeSO_4$ und 75 ccm konz. H_2SO_4 in 1 l. Bei Ausführung der Bestimmung bringt man in den auf einem Sandbade befindlichen Kolben 50 ccm $FeSO_4$-Lsg. und 30 ccm H_2SO_4, setzt den Stopfen mit Trichterrohr und Schlangenrohr auf, gibt langsam in den Trichter 20 ccm gesättigte $NaHCO_3$-Lsg., während man die Fl. sieden läßt, führt dann 10 ccm der zu analysierenden Nitratlsg. ein, schließt den Stopfen des Trichters und gibt, wenn die Gasentw. aufgehört hat, noch 2 mal 5 ccm $NaHCO_3$-Lsg. hinzu. Nach beendigter Umsetzung füllt man den Kolben mit ausgekochtem W., läßt erkalten und titriert schließlich mit $KMnO_4$ oder besser mit $K_2Cr_2O_7$-Lsg., die 17,85 g Salz im Liter enthält. Dieses Verfahren ist nicht so exakt wie das von Schloesing, eignet sich aber wegen seiner raschen Ausführbarkeit für Salze und Düngemittel des Handels. *Tr.*

Paul Liechti und Ernst Ritter. Über die Anwendbarkeit der Schloesingschen Methode zur Bestimmung des Nitratstickstoffs bei Gegenwart organischer Substanzen[4]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Pfeiffer und Thurmann[5]), in welcher genannte Forscher behauptet haben, daß die genannte Methode in Ggw. von Harnstoff oder NH_4-Verbb. nicht nur NO, sondern auch N liefere, hatten Vff. gezeigt, daß diese Ansicht unzutreffend sei, da freier N nicht auftritt und sich der Nitratstickstoff bis auf einen zu vernachlässigenden Fehlbetrag wiederfinde. Da nun obige Autoren neuerdings wieder Versuche veröffentlicht haben, die ihre früheren Beobachtungen bestätigen sollen, so haben Vff. ihre Versuche nochmals in Anwesenheit von $SO_4(NH_4)_2$

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 3—6. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 386. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 843—846. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 168—172; vgl. auch JB. f. 1903, S. 386. — [5]) Landw. Vers.-Stat. 46, 1; vgl. JB. f. 1895, S. 2773; Zeitschr. anal. Chem. 42, 612; vgl. JB. f. 1903, S. 387.

sowie $CO(NH_2)_2$ ausgeführt, konnten dabei aber nie elementaren N nachweisen. $(NH_4)_2SO_4$ bedingte eine Erniedrigung des Resultates um 1 Proz., Anwesenheit von $CO(NH_2)_2$ um 1,9 Proz. Vff. zeigen nun an einem Beispiel, daß diese Differenzen bei Substanzen, die nur Bruchteile eines Prozentes des zu bestimmenden Körpers enthalten, ohne Einfluß auf das Resultat sind und daß die obengenannten Verbb. die Brauchbarkeit der Methode nicht herabsetzen. *Tr.*

Launcelot W. Andrews. Sprengels Methode zur kolorimetrischen Bestimmung von Nitraten[1]). — Die von Sprengel vorgeschlagene Methode zum Nachweise von Nitraten mittels Phenol und konz. H_2SO_4 gründet sich auf eine Gelbfärbung, die genannter Forscher durch Pikrinsäurebildung erklärt hat. Diese Annahme ist kritiklos in die Lehrbücher aufgenommen worden, bis in neuester Zeit Montenari diese Rk. durch die Bildung von Dinitrophenol zu erklären suchte. Vf. hatte nun schon vor Montenari diese Rk. studiert und konstatiert, daß Pikrinsäure die Gelbfärbung nicht veranlassen könne. Nach der Art der Rk. war schon von vornherein anzunehmen, daß p-Phenolsulfonsäure sich bildet, diese konnte sich dann mit Nitraten zu o-Nitrophenol-p-sulfosäure bzw. unter Abspaltung von SO_3H zu o-Nitrophenol umsetzen. Letzteres könnte dann eventuell weiter nitriert werden. Vf. hat, um obige Rk. aufzuklären, zunächst durch Rkk. alle diese möglichen, in W. mit gelber Farbe löslichen Nitroverbb. zu unterscheiden versucht. Die Gelbfärbung der Lsgg. von p-Nitrophenol und seiner Sulfonsäure verschwindet durch Ansäuern mit einer geringen Menge überschüssiger, stark dissoziierter Säure (HCl, H_2SO_4), während bei Di- und Trinitrophenol die charakteristische gelbe Färbung in saurer Lsg. bestehen bleibt. Schüttelt man solche angesäuerte Lsgg. von Nitroverbb. mit Bzl., so geht der Nitrokörper in die Benzollsg., und letztere färbt eine NaOH-Lsg. beim nachherigen Schütteln gelb. o- oder p-Nitrophenolsulfonsäurelsgg., mit HCl angesäuert und Bzl. geschüttelt, geben an letzteres nichts ab, und ein dann mit NaOH geschüttelter Benzolauszug färbt das Alkali nicht im geringsten gelb. Als Vf. NO_3K (50 mg) mit 10 ccm Phenolschwefelsäure verrieb und nach $^1/_2$ Stunde mit W. verdünnte, war die Fl. nicht gelb, sondern wurde es erst beim Zufügen von Alkali, dies spricht für Abwesenheit von Polynitroverbb., und es muß entweder Nitrophenol oder Nitrophenolsulfosäure entstanden sein. Schüttelt man die saure Fl. mit Bzl., so färbt die Benzolschicht W. nach dem Alkalisieren nicht gelb, nicht sulfonierte Nitrophenole sind deswegen abwesend. Durch Zufall konstatierte Vf. ferner, daß eine p-Nitrophenollsg. und eine Lsg., die durch Einw. von Phenolsulfonsäurereagens auf NO_3K entsteht, dann gleiche Färbung zeigen, wenn in beiden Fällen der N-Gehalt pro Cubikcentimeter der gleiche ist. Man kann deshalb eine p-Nitrophenollsg. von bekanntem N-Gehalt als Vergleichsfl. für eine Lsg. des K-Salzes der o-Nitrophenolsulfonsäure bei kolorimetrischen Bestimmungen benutzen. *Tr.*

Leslie Howard Ingham. Die elektrolytische Bestimmung von Salpetersäure mit einer rotierenden Anode[2]). — Von Vortmann ist zuerst eine elektrolytische HNO_3-Bestimmung in der Weise ausgeführt

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 388—391. — [2]) Daselbst, S. 1251—1255.

worden, daß er die HNO_3 in Ggw. von Cu-Salz zu NH_3 red. und dieses dann nach dem Austreiben in vorgelegter Säure titrimetrisch ermittelte. Vf. hat nun versucht, ob sich durch Verwendung einer rotierenden Anode die Reduktionszeit abkürzen ließe. Ferner hat Vf. die Lsg. des Nitrats mit einer bekannten Menge Normalsäure angesäuert und eine Lsg. von $CuSO_4$ zugefügt, die einen bestimmten H_2SO_4-Gehalt zeigte. Nach Reduktion des Nitrats wird dann ein Teil der Säure durch das gebildete NH_3 verbraucht, und man kann den Säureüberschuß direkt mit Alkali titrieren. Zum Ansäuern der Fl., die elektrolysiert werden sollte, diente H_2SO_4; während der Elektrolyse setzt sich das Cu auf der Kathode ab, und eine äquivalente H_2SO_4-Menge wird in Freiheit gesetzt. Durch eine Reihe von Versuchen hat Vf. die Zeit, die $CuSO_4$-Menge, die Stromstärke und die besten Bedingungen für die Reduktion ermittelt. Die Ergebnisse sind tabellarisch zusammengestellt. Die besten Bedingungen wurden erzielt, als 25 ccm $CuSO_4$-Lsg., entsprechend 0,2533 g Cu, 25 ccm n-H_2SO_4, 0,5 g KNO_3, 4 Amp., anfangs 10 Volt und gegen Ende 17 Volt zur Anwendung kamen. Die Pt-Schale wurde auf etwa 65° erwärmt und die Anode durch einen Motor in Bewegung gesetzt. Die Resultate sind gut, und die ganze Bestimmung erfordert nur 35 Minuten Zeit. *Tr.*

Otto Ruff und Emil Geisel. Zur Konstitution des Schwefelstickstoffs [1]). — Vff. haben auf Grund der Erwägung, daß S in Verbb., in denen er den entschieden elektropositiveren Teil des Mol. ausmacht, niemals 2-, sondern 4- oder 6 wertig ist, Versuche zur Ermittelung der Konstitution des Schwefelstickstoffs ausgeführt, da in dieser Verb. N sicher der elektronegativere Bestandteil ist und mithin die Zweiwertigkeit des S im Schwefelstickstoff angezweifelt werden mußte. Bei der Bereitung des Schwefelstickstoffs benutzten die Vff. in der Hauptsache die Angaben von Schenck, als Ausgangsmaterial verwandten sie einen Chlorschwefel mit 69,13 Proz. Cl, trennten den Schwefelstickstoff von dem gleichzeitig vorhandenen S durch Anwendung eines Soxhletapp. und gelangten durch rationelle Arbeitsweise zu reinem Schwefelstickstoff. Außer diesem bilden sich bei der Umsetzung von SCl_2 mit NH_3 als Nebenprodd. S, NH_4Cl, N sowie S-haltige, in W. l. Prodd. Die mäßige Ausbeute erklärt sich durch SCl_4, das neben S_2Cl_2 aus SCl_2 entsteht. Weitere Versuche betreffen die Spaltung des Schwefelstickstoffs durch HCl. Aus der Analyse der Spaltungsprodd. ergibt sich, daß S im N_4S_4 mit insgesamt mindestens 12 positiven Valenzen betätigt ist, womit die Spaltungsgleichung $N_4S_4 + 12HCl = 4NH_3 + 4S + 12Cl$ im Einklang steht. N_4S_4 vermag reichliche NH_3-Mengen zu absorbieren und löst sich leicht in fl. wasserfreiem NH_3 auf. Entsprechende Versuche lehrten, daß N_4S_4 bis zu 2 Moll. NH_3 aufzunehmen vermag und lose Verbb. damit bildet, die bei atm.-Druck und Zimmertemperatur schon erhebliche NH_3-Tension zeigen und bei genügend langer Zeit in N_4S_4 zurückverwandelt werden. Bei höherer Temperatur erfolgt Zers. des N_4S_4. Lsgg. von N_4S_4 in fl. wasserfreiem NH_3 geben mit löslichen Metalljodiden schön kristallinische, lebhaft gefärbte Fällungen. 1 Mol N_4S_4 + 1 Mol PbJ_2 in nicht zu konz. NH_3-Lsg. geben oliven-

[1]) Ber. 37, 1573—1595.

grüne Prismen, die an der Luft schön hellorange werden, ohne an Gew. zu verlieren. Mit verd. Säuren übergossen, wird das Prod. schwarz, mit NH_3 übergossen, wieder orangerot. Die schwarze Verb. entspricht der Formel PbN_2S_2, die orangerote der Formel $PbN_2S_2 + NH_3$. Vff. bezeichnen diese Verb. als *Dithiodiimidblei*. Durch HCl wird Dithiodiimidblei in folgender Weise gespalten: $PbS_2N_2 . NH_3 + 6 HCl = PbCl_2 + 3 NH_3 + \underbrace{2 S + 4 Cl}$, während die Spaltung mit H_2S wie folgt eintritt: $PbS_2N_2 . NH_3 + 3 H_2S = PbS + 4 S + 3 NH_3$. Jodäthyl führt Dithiodiimidblei in $(C_2H_5)_2S$ und Bleijodid über. *Thiodiimidquecksilber*, $HgN_2S + NH_3$ (hellgelbe Kristalle), erhält man aus HgJ_2 und ammoniakalischer N_4S_4-Lsg. HCl sowie H_2S spalten das Thiodiimidquecksilber nach folgenden Gleichungen: $HgN_2S . NH_3 + 6 HCl = HgCl_2 + 3 NH_3 + \underbrace{S + 4 Cl}$; $HgN_2S . NH_3 + 3 H_2S = HgS + 3 NH_3 + 3 S$. Mit anderen Metallsalzen konnten mit ammoniakalischer N_4S_4-Lsg. keine guten Resultate erzielt werden. Zum Schluß besprechen Vff. die Konstitution des Dithiodiimidbleis, des Thiodiimidquecksilbers, sowie die Verseifung des N_4S_4, und führen als zwei mögliche Konstitutionsformeln für N_4S_4 die folgenden an:

```
                                N : S     S : N
     S=N—S                         ·       ·
   N<|   |>N                       N : S : N
     S—N=S                            ··
                                      S
```

ohne jedoch vorläufig eine endgültige Entscheidung zu treffen. *Tr.*

Phosphor.

F. Harms. Über die Ursache der Leitfähigkeit von Phosphorluft [1]). — Vf. bestimmt das Verhältnis der bei der Einw. von O auf *Phosphor* oxydierten P-Moll. zur Zahl der bei dieser Rk. gebildeten Ionen. Es empfiehlt sich dabei, in O von geringem Drucke zu arbeiten, weil bei Atmosphärendruck der Sättigungsstrom selbst bei hohen Potentialen schwer erreicht werden kann. Bei einem Potential von 500 bis 1200 Volt konnte die Ionenzahl aus der Sättigungsstromstärke, die Zahl der verbrauchten O-Moll. aus der Druckabnahme in dem Gefäß berechnet werden. Das gesuchte Verhältnis ergab sich zu $8,0 \times 10^6$. Vf. glaubt, daß die Ionen nicht von der Oxydation des P herrühren, sondern von einatomigen O-Moll., welche bei der nebenhergehenden Bildung und Zerstörung von O_3 erzeugt werden. Bei Verbrennung von P-Dampf in O scheinen keine Ionen zu entstehen. Die theoretische Behandlung soll später veröffentlicht werden. *Ba.*

Edgar Meyer und Ernst Müller. Über die Ursache der Ionisation der Phosphorluft [2]). — Die Vff. haben die Frage untersucht, ob die Ionisierung und Ozonierung der Luft, in welcher *Phosphor* sich langsam oxydiert, der diesen Vorgang begleitenden Lichtemission oder der Oxydation selbst zuzuschreiben ist. Versuche, der Luft geringe Mengen CS_2, Ä. oder Terpentinöl zuzusetzen, welche das Leuchten des

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 93—95. — [2]) Ber. Phys. Ges. 2, 332—336.

P verhindern, gestatten keinen Schluß, da diese Körper zugleich die Oxydation des P wie die Ionisierung der Luft aufheben. Geschah die Oxydation des P in einem dünnwandigen Quarzkölbchen, welches die kurzwellige Strahlung durchläßt, so war eine dadurch hervorgerufene Leitfähigkeit selbst bei stärkstem Leuchten des P nicht nachzuweisen. Ebensowenig konnte eine Ausstrahlung von ultraviolettem Licht von dem sich langsam oxydierenden P mit keiner Methode nachgewiesen werden, was auch schon von Elster und Geitel[1]) behauptet worden ist. Daß bei langsamer Oxydation des P entstehendes Ozon bei seiner Desozonierung nicht die enorme Leitfähigkeit der P-Luft bedingt, geht daraus hervor, daß dieselbe nach Fortschaffung des Ozons bestehen bleibt. *Tl.*

L. de Launay. Über die Rolle des Phosphors in Minerallagern[2]). — Es scheint, daß P zuweilen bei der Metallurgie der Erde, gleichzeitig mit Cl und F eine Rolle als „Mineralisator" hat spielen können, sei es als P oder als H_3PO_4. Diese Rolle, welche man dem P bisher nicht zugeschrieben hat, ist besonders charakterisiert in Gesteinen, die reich an Mineralisatoren sind, wie Granit mit weißem Glimmer, Erzgänge mit Sn, Ur usw. Diese Rolle des P als Mineralisator in den Pegmatiten scheint übrigens durch verschiedene synthetische Versuche bestätigt. So hat Hautefeuille gleichzeitig Kristalle von Orthoklas und Quarz erhalten, als er ein Gemisch von Alkaliphosphaten, SiO_2 und Al_2O_3 in Ggw. einer F-haltigen Substanz erhitzte; ohne Fluor ergab das Schmelzen dieser Substanzen in Natriumphosphat oder KOH Orthoklas und Tridymit. Rose erhielt Tridymit, als er Adular in einem P-Salz schmolz. Auch ist die Eigenschaft des Na- und NH_4-Phosphates, SiO_2 frei zu machen, bei der Lötrohranalyse bekannt. Vanadium spielt eine dem P analoge Rolle, z. B. bei den Veränderungen und oberflächlichen Konzz., welche für sedimentäre Eisenmineralien in Berührung mit Pb-haltigen Erzgängen bekannt sind. *Tr.*

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung einer Zündmasse für Zündhölzer. [D. R.-P. Nr. 153188][3]). — Die bisher zur Herstellung von *Zündmassen* verwendeten Phosphorverbb. werden durch ein Hypothiophosphit oder Thiophosphit ersetzt. *Bsch.*

G. Gin, Paris. Verfahren zur Darstellung von Ferrophosphor aus Kalkphosphat. [D. R.-P. Nr. 156087][4]). — Als Reduktionsmittel für die Mischung von Kalkphosphat, Kieselsäure und Fe_2O_3 bzw. Fe setzt man statt der Kohle Pyrite zu. Dadurch wird ein Teil des zur Bildung des *Ferrophosphors* erforderlichen Fe entbehrlich. Die Umsetzung geschieht im elektrischen Ofen mit 2 bis 3 Amp. pro qcm der beweglichen Elektrode und 25 bis 30 Volt pro Flammenbogen. *Bsch.*

A. C. Christomanos. Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen[5]). — Ein rasch und sicher zum Ziele führendes Verfahren beschreibt Vf., um *Phosphor* in Lsgg. zu ermitteln. Die Lsgg. von P in Ä. oder Bzl. werden in einem Glasfläschchen gewogen und mit einem Überschuß einer 10%igen $Cu(NO_3)_2$-Lsg. einige Minuten geschüttelt.

---

[1]) Wied. Ann. **39**, 321. — [2]) Compt. rend. **138**, 308—310. — [3]) Patentbl. **25**, 1262. — [4]) Daselbst, S. 1877. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 305—314.

Hierbei entsteht ein schwarzer Niederschlag von Phosphorkupfer, der, wenn man ihn abfiltrieren würde, die Zus. Cu_6P_2 zeigt. Man verjagt nun, ohne zu filtrieren, den Ä. oder das Bzl. und fügt mittels einer langstieligen Handpipette in kleinen Mengen Br unter Umschwenken zu der auf dem Wasserbade erwärmten Fl., was eine Umwandlung des Phosphorkupferniederschlages zu Cu_2Br_2 bzw. Cu zur Folge hat: $Cu_6P_2 + Br_{12} = 3\,Cu_2Br_2 + 2\,PBr_3$; $Cu_6P_2 + Br_{10} = Cu_2 + 2\,Cu_2Br_2 + 2\,PBr_3$. Schließlich erhält man eine dunkel blaugrüne Fl., die Cu als $CuCr_2$ und P als H_3PO_3 und H_3PO_4 enthält. Man erhitzt nunmehr mit überschüssiger HNO_3 auf dem Sandbade, engt dann stark ein, fällt Cu in der mit W. verd. Fl. mit H_2S und im Filtrat von CuS nach Beseitigung von H_2S bzw. S die H_3PO_4 mit Mg-Mischung. Will man nur P in P-Lsg. bestimmen, so übersättigt man nach Verjagen des Br die Fl. mit NH_3 und fällt dann die H_3PO_4 aus. Die Arbeit enthält noch eine Reihe von Beobachtungen über die Kupferphosphide. Schüttelt man die Mischung von P-Lsg. mit $Cu(NO_3)_2$ einige Augenblicke, ohne zu erwärmen, so kann der schwarze Niederschlag je nach der Cu-Salzmenge entweder aus Cu_3P_2 oder Cu_6P_2 bestehen und enthält gewöhnlich Cu und P im Verhältnis von 5 : 2 nebst O mit und ohne W. Durch Gleichungen veranschaulicht Vf. dann die Bildung von Kupferphosphiden von der Formel Cu_3P_2 und Cu_6P_2. *Tr.*

J. Katz. Die quantitative Bestimmung des Phosphors im Phosphoröl und ähnlichen Präparaten[1]). — Die Bestimmung des elementaren *Phosphors* in seinen öligen Lsgg. (Phosphorlebertran, Phosphoröl), in alkoh. Lsg. (homöopathische Phosphortinktur), sowie in der neuerdings von Ecalle empfohlenen Glycerinlsg. bietet gewisse Schwierigkeiten. Vf. bespricht zunächst die verschiedenen Methoden, die man zu einer solchen Bestimmung anwenden kann, und kommt schließlich auf Grund entsprechender Versuche zu folgender Abänderung des Straubschen Verfahrens. 10 g Phosphoröl schüttelt man im Scheidetrichter kräftig mit 20 ccm einer 5%igen $Cu(NO_3)_2$-Lsg. bis zur Bildung einer beständigen schwarzen Emulsion, dann fügt man 50 ccm Ä. und in kleinen Anteilen so viel H_2O_2 hinzu, daß beim kräftigen Schütteln die Schwarzfärbung völlig verschwindet. Die wäss. Fl. trennt man hierauf vom Ä., schüttelt letzteren noch einige Male mit W. aus, dampft die Ausschüttelungen nach Zufügen weniger Tropfen HCl auf 10 bis 20 ccm ein, trennt die Fl. durch Filtrieren von etwaigen Fetttröpfchen und bestimmt im Filtrat die H_3PO_4 in gewohnter Weise. Das benutzte H_2O_2 muß frei von H_3PO_4 sein. Dem Phosphorkupferniederschlag, der sich bei obiger Rk. bildet, erteilt Vf. auf Grund seiner Analysen die Formel Cu_2P_2. Bei dieser Umsetzung wird ein Teil des Cu_2P_2 zu P_2O_5 oxydiert: $14\,P + 14\,Cu(NO_3)_2 + 10\,H_2O = 5\,P_2Cu_2 + 4\,Cu(NO_3)_2 + 2\,P_2O_5 + 20\,HNO_3$. Seine Methode hat Vf. an Phosphormandelöl, Phosphorolivenöl, Phosphorsesamöl, Phosphorarachisöl, Phosphorrüböl, Phosphorlebertran, Phosphormohnöl, Phosphorleinöl, Phosphorricinusöl und Phosphorparaffinöl geprüft und gefunden, daß alle diese Öle mit Ausnahme der letzten beiden 1,06 bis 1,20 Proz. P enthalten. Bei Lsgg. von P in Ä. oder A. gab obige Methode keine befriedigenden Resultate. *Tr.*

[1]) Arch. Pharm. **242**, 121—138.

Fritz von Konek. Quantitative Phosphor- und Stickstoffbestimmung in organischen Körpern mit Hilfe von Natriumsuperoxyd[1]. — Zur *Phosphor*bestimmung verbrennt Vf. in den von ihm früher schon benutzten Stahl- oder Nickeltiegeln 0,5 g der fein zerriebenen und durch feinste Müllergaze gebeutelten Substanz, nach innigem Mischen mit 10 bis 15 g Na_2O_2. Ist der C-Gehalt der Substanz zu gering, so fügt man, um Zündung zu erreichen, eine P-freie organische Substanz zu. Das vorerwähnte Beuteln bezweckt, beim nachherigen Mischen mit Na_2O_2 eine innige Berührung zu erzielen, ohne die eine quantitativ verlaufende Oxydation nicht möglich ist. Während der Zündung wird der Tiegel gekühlt durch Einstellen desselben in kaltes W. Der mit W. aufgekochte Tiegelinhalt wird dann durch Filtrieren von Eisen- oder Nickelhydroxyd getrennt, das Filtrat enthält dann die gesamte P_2O_5, die man, falls keine Substanzen neben P_2O_5 vorhanden sind, welche die direkte Magnesiamixturfällung beeinflussen können, direkt aus alkalischer Lsg. als PO_4MgNH_4 ausfällt, während man andererseits mit HNO_3 ansäuert, die CO_2 austreibt und dann mit Molybdänlsg. fällt. Will man die erstere Fällung ausführen, so übersättigt man die alkalische Fl. mit HCl, kocht CO_2 aus, macht nach dem Abkühlen stark ammoniakalisch, fällt mit Magnesiamixtur und wäscht den kolloidähnlichen, großflockigen Niederschlag gut aus. An P-haltigen organischen Kunst- sowie Naturprodd. hat Vf. diese Methode geprüft, doch läßt sie sich, um den P-Gehalt in Pflanzenprodd. zu bestimmen, nicht verwerten. Vf. bespricht dann noch das Prinzip seiner neuen N-Bestimmung. Überschüssiges Na_2O_2 führt den N in $NaNO_3$ über, den Nitratstickstoff ermittelt man dann im Devardaschen App. Dieses Verfahren soll sich für schwer verbrennliche oder explosive Verbb. eignen. *Tr.*

C. Monthulé. Bestimmung von Phosphor und Arsen in organischen Verbindungen[2]. — Die organischen Verbb. zersetzt Vf. mit einer Lsg. von Mg und HNO_3 (1,38), die in 100 ccm Fl 10 g MgO enthält. Die Substanz wird im Porzellantiegel mit dieser Lsg. durchfeuchtet und auf dem Wasserbade eingedampft; dann erhitzt man im Sandbade und schließlich über freier Flamme bis zur Rotglut. Ist der Rückstand noch kohlehaltig, so dunstet man ihn nochmals mit reiner HNO_3 ein und glüht. Der Rückstand wird dann mit HCl aufgenommen und die Lsg. mit Magnesiamixtur gefällt. Bei Lecithin, Glycerinphosphorsäure, Methylarseniaten, kakodylsauren Salzen usw. ist die Methode geprüft. *Tr.*

Rudolf Schenck und E. Buck. Über das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffes[3]. — Dem festen *Phosphorwasserstoff* hat man auf Grund seiner empirischen Formel und infolge der Existenz einer Verb. $P_4H.C_6H_5$, die von Michaelis dargestellt worden ist, die Zus. P_4H_2 gegeben, ohne die Richtigkeit dieser Formel durch eine Mol.-Gew.-Best. beweisen zu können, da es an einem geeigneten Lösungsmittel fehlte. Durch Zufall haben Vff. ein solches im flüssigen, weißen P erkannt. Der für kryoskopische Bestimmungen schon von Hell benutzte P besitzt zwar kein großes, aber völlig hinreichendes Lösungs-

[1] Zeitschr. angew. Chem. **17**, 886—888. — [2] Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 308—309; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 853. — [3] Ber. **37**, 915—917.

vermögen für festen Phosphorwasserstoff und zeigt eine große Depressionskonstante. Die Bestimmungen wurden mit reinem P im Beckmannschen App. in einer CO_2-Atmosphäre ausgeführt und ergaben für die genannte Verb. das Mol.-Gew. $P_{12}H_6 = (P_4H_2)_3$. *Tr.*

P. Lemoult. Über ein Reagens auf Phosphor-, Arsen- und Antimonwasserstoff [1]). — *Phosphorwasserstoff*, in Neßler-Reagens eingeleitet, gibt eine orangegelbe, kristallinische Fällung, die bald in eine teerige Masse übergeht infolge der alkalischen Rk. der Fl. Als Vf. PH_3, AsH_3 bzw. SbH_3 auf neutrales Kaliumquecksilberjodid reagieren ließ, entstanden sehr charakteristische kristallinische Niederschläge. Der mit H oder CO_2 verd., vorher gereinigte PH_3 führt zu einer orangegelben kristallinischen *Verb.* PHg_3J_3, während man mit nicht verd. PH_3 ein amorphes Prod. erhält. Auf diese Weise wird alles Hg gefällt, und die Fl. wird infolge von HJ sauer. $PH_3 + 3\,HgJ_2 = 3\,HJ + PHg_3J_3$. Kaltes und heißes W. zersetzen den Niederschlag langsam, Alkalien sehr rasch. Im letztgenannten Falle entsteht ein schwarzes Pulver, das sich weiter in PH_3, Hg und Alkaliphosphit zerlegt. HNO_3 gibt mit PHg_3J_3 kristallisiertes HgJ_2 und Jodquecksilbernitrat, Hg_2JNO_3; P geht in H_3PO_4 über, und außerdem bildet sich $Hg(NO_3)_2$. Königswasser liefert bei der Zers. Jod, Hg-Salz und H_3PO_4. Mit H verd. *Arsenwasserstoff* gibt mit obigem Reagens die kristallinische, hellbraune *Verb.* $AsHg_3J_3$, die sich allerdings sehr langsam bildet und der Einw. von Alkalien widersteht. Mit *Antimonwasserstoff* entsteht sehr langsam eine schwarzbraune kristallinische *Verb.*, die den obigen Verbb. analog ist. NH_3 reagiert mit Quecksilberjodidjodkalium nur in sehr konz. Fl. und liefert die von François schon beschriebene Verb. $HgJ_2 . 2\,NH_3$. *Tr.*

Henri Moissan. Über einige physikalische Konstanten der Phosphorfluoride [2]). — Infolge der leichten Zersetzung der *Phosphorfluoride* durch W. konnte Vf. zur Bestimmung des Smp. und des Sdp. den üblichen Weg nicht einschlagen und hat deshalb diese Konstanten mittels eines besonderen App. auf thermoelektrischem Wege ermittelt. *Phosphortrifluorid.* Dieses Gas wurde durch Erhitzen von Bleifluorid und Kupferphosphid erhalten. Der Smp. des durch Kühlen kondensierten Fluorides liegt bei — 160°, sein Sdp. ist — 95° bei gewöhnlichem Drucke. *Phosphorpentafluorid* wird durch Einw. von Fluorarsen auf PCl_5 gewonnen. Das Gas ist schwierig zu reinigen und kondensiert sich durch starke Abkühlung zu festen, weißen Flocken. Smp. — 83°, Sdp. — 75°. *Phosphoroxyfluorid* entsteht durch Umsetzung von $POCl_3$ mit wasserfreiem Fluorzink. Das Gas erstarrt beim Abkühlen zu einem weißen, festen Körper von kristallinischem Aussehen, der Glas nicht angreift. Smp. — 68°, Sdp. — 40°. *Tr.*

A. C. Christomanos. Neue Methode zur Darstellung von Phosphortribromid [3]). — Das vom Vf. näher untersuchte *Phosphortribromid*, PBr_3, wurde durch langsames Zutropfenlassen der berechneten Br-Menge zu gelbem P, der unter einer Schicht von reinem Bzl. in einem Kolben sich befindet, bereitet. Die Einw. läßt man unter häufigem

[1]) Compt. rend. **139**, 478—480. — [2]) Daselbst **138**, 789—792; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1004—1006. — [3]) Ber. **37**, 2883; Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 276—290.

Schütteln und zeitweiligem Abkühlen sich vollziehen. Wenn die Fl. sich rot färbt und diese Farbe nach einiger Zeit nicht wieder verschwindet, dann ist die Rk. beendet. Man gibt noch einige Tropfen Br hinzu, läßt erkalten und bringt nach Abscheidung von orangegelben PBr_5-Kristallen an der Gefäßwand diese Kristalle durch Eintauchen des Kolbens in heißes W. zum Schmelzen. Die Bildung von PBr_5 ist nötig, um Überschuß von P bzw. Lsg. desselben in PBr_5 zu vermeiden. Die noch warme Fl. filtriert man dann von einem breiig zähen Rückstand ab, der sonst bei der Dest. Veranlassung zur Explosion geben könnte. Dieser nur in geringer Menge auftretende Rückstand scheint nach Vf. zum größten Teile aus Schenks hellrotem, amorphem P sowie Phosphenylpolybromid zu bestehen. Das filtrierte Rks.-Prod. reinigt man durch fraktionierte Dest. Bei dem geschilderten Verfahren erzielt man eine Ausbeute von 88 Proz. Der Benzolverlust, Auftreten von reichlichen Mengen HBr, sowie die Acidität sämtlicher Destillate beweisen, daß Bzl. bei dieser Rk. in Mitleidenschaft gezogen wird. Das Phosphortribromid ist in reinem Zustande eine wasserhelle, leicht bewegliche, stechend riechende, an feuchter Luft stark rauchende, schwere Fl., die sich im Laufe der Zeit infolge P-Abscheidung trübt. $Sdp._{761} = 171^0$, Erstarrungsp. bei 761 mm $= -41{,}5^0$, $n_D = 1{,}6945$ bei $19{,}5^0$, $D_0 = 2{,}88467$, $D_{15} = 2{,}85234$, $D_{27} = 2{,}82053$. Der Ausdehnungskoëffizient ist 4 mal größer als der des Hg, es schwillt daher PBr_3 beim Fraktionieren sichtlich an. PBr_3 wirkt stark ätzend, Dampf und Fl. färben Haut, Papier gelbbraun, Kork und Kautschuk werden geschwärzt. An sich ist PBr_3 nicht brennbar, doch entzündet sich sein Dampf beim Annähern an eine Flamme. Ein dünner Strom von O bewirkt mit sd. Tribromid oder dessen heißem Dampf Entw. von Br und Entzündung des gebildeten P ($2PBr_3 + 5O = P_2O_5 + 3Br_2$). In Ä., Chlf., Bzl. und Aceton ist das Tribromid löslich; Jod, sowie auch P werden von PBr_3 gelöst. Die Einw. von H_2O auf PBr_3 kann bei wenig W. sehr stürmisch verlaufen, HBr entsteht neben H_3PO_3. Es kann nur unter gewissen Bedingungen sich H_3PO_4 bzw. HPO_3 bilden. Stürmisch verläuft die Rk. zwischen absolutem A. und PBr_3; Phenol mit PBr_3 destilliert, gibt etwas C_6H_5Br; Glycerin und PBr_3 lieferten C_3H_5Br. Festes Cu-Nitrat geht durch Einw. von PBr_3 in Cu_2Br_2 über. Vf. hat auch noch das Verhalten von PBr_3 gegen K, Mg und Na-Amalgam studiert. *Tr.*

C. Marie. Über die Bereitung und die Eigenschaften der unterphosphorigen Säure[1]). — Vf. gibt zwei neue Methoden zur Bereitung der *unterphosphorigen Säure* an. Die erste besteht darin, daß er gereinigtes Baryumhypophosphit mit H_2SO_4, die er verdünnt und in geringem Überschusse anwendet, in der Wärme zersetzt und nach dem Absetzen des $BaSO_4$ die genaue Fällung vollendet, indem er sich zweier verd. Lsgg. von H_2SO_4 und Ba-Salz bedient. Die Fl. wird dann durch Erhitzen bis zu 25 Proz. Säure konzentriert, dann filtriert man von einer kleinen Menge ausgeschiedenem $BaSO_4$ ab und konzentriert hierauf im Vakuum bei 80 bis 90^0 bis zur Gewichtskonstanz. Die zweite Methode besteht darin, daß Vf. sorgfältig bei 100^0 getrocknetes Natriumhypophosphit in einem abgekühlten Ballon langsam mit der theoreti-

[1]) Compt. rend. **138**, 1216—1217.

schen Menge möglichst konz. H_2SO_4 versetzt, dann das Ganze 2 Tage stehen läßt, nach dieser Zeit mit überschüssigem, absolutem A. behandelt und nach dem Abfiltrieren des Na_2SO_4 das Filtrat im Vakuum einengt. Durch fraktionierte Kristallisation und Stehenlassen der Kristalle über P_2O_5 erhielt Vf. die reine, bei 26,5° schmelzende Säure H_3PO_2, die nur eine Spur H_3PO_3 enthielt. Die Zers. der Säure geschieht in 2 Phasen. Bei 130 bis 140° erfolgt sie nach folgender Gleichung: $3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3$, gegen 160 bis 170° zersetzt sich H_3PO_3 in H_3PO_4 und PH_3. *Tr.*

W. A. Plotnikow. Die elektrische Leitfähigkeit ätherischer Phosphorsäurelösungen[1]). — Konz. Lsgg. der *Phosphorsäure* in Ä. sind gute Elektrolyte, die Leitfähigkeit der 87%igen H_3PO_4-Lsg. in Ä. ist nur 3mal geringer als die entprechende in W. Bei noch größeren Konzz. wird die Differenz noch geringer. Beim Verdünnen der Lsg. sinkt die spez. Leitfähigkeit schnell, und 10 bis 20%ige Lsgg. leiten kaum mehr den Strom. Temperaturerhöhung steigert die Leitfähigkeit. Die mol. Leitfähigkeit verringert sich stetig mit der Konz. *Lw.*

A. Barillé. Über die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf die Metallphosphate. Verbindung (Carbonophosphate) oder Lösung. Verschiedene Anwendungen[2]). — Über den hauptsächlichsten Inhalt ist früher[3]) schon an anderer Stelle berichtet worden, nur liegt jetzt ein ausführlicherer Bericht über diesen Gegenstand vor. Das erste Kapitel behandelt die *Alkaliphosphate*, die *Carbonophosphate* unter der Einw. von CO_2 unter Druck in Ggw. von W. geben. Auch mit den *Phosphaten der alkalischen Erden* (Sr ausgenommen) und des Mg, die im zweiten Kapitel abgehandelt werden, erhält man Carbonophosphate, nicht aber mit Ammoniummagnesiumphosphat. Der dritte Teil der Arbeit umfaßt alle diejenigen *Phosphate* (Li, Sr, Mn, Al, Be, Fe, Zn, Ni, Co, Cd, Ur, Sn, Cu, Pb, Hg, Ag), die sich einfach in Ggw. von W. unter der Einw. von CO_2 lösen und die keine definierten Verbb. zu geben scheinen. Das vierte Kapitel enthält allgemeine Betrachtungen und Schlüsse. Der Inhalt dieses Kapitels ist im wesentlichen schon in der früheren Mitteilung enthalten. Im fünften Kapitel, welches sich mit verschiedenen Anwendungen von Carbonophosphaten oder Metallphosphaten in CO_2-Lsgg. befaßt, wird eine große Anzahl von geologischen und physiologischen Problemen durch die Einw. von CO_2 auf Metallphosphate erklärt. So kann man z. B. die obige Rk. zur Darst. von meßbaren Kristallen von gewissen zweibasischen Phosphaten (Ca, Ba) verwenden; gewisse natürliche Trimetallphosphate (Ca, Ba, Mg), die Carbonophosphate bilden und beim Stehen zweibasische Phosphate aus solchen Lsgg. abscheiden, lassen sich von entsprechenden Bimetallphosphaten unterscheiden. Auch die Bildung gewisser Phosphatlager sucht Vf. durch die genannte Rk. zu erklären, desgleichen die Ernährung der Pflanzen. Ferner bespricht er die Rolle von Carbonophosphatverbb. im Blute, die Wirkung bicarbonathaltiger Mineralwässer bei Phosphaturie, das Vorkommen von Carbonophosphaten im Urin und die therapeutische Anwendung von Phosphaten in CO_2-Lsgg. *Tr.*

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1282—1288. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] **19**, 14—22, 71—75, 140—145, 196—202, 245—250, 295—299. — [3]) Compt. rend. **137**, 566—568; JB. f. 1903, S. 396.

A. Boidin. Beitrag zum Studium der Einwirkung der Temperatur auf die Alkaliphosphate[1]). — *Dinatriumphosphat*, $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$, ist leicht zerlegbar, wenngleich es auch von Jolly für das beständigste der Na-Phosphate gehalten wird. Dialkaliphosphate reagieren bei hoher Temperatur, als ob sie in Monophosphat und $NaOH$ bzw. KOH dissoziiert wären. Gegen Lackmus verhält sich Na_2HPO_4 basisch, mit Harnsäure versetzt, zeigt die Lsg. saure Rk. durch Bildung von NaH_2PO_4; auch CO_2 veranlaßt Abspaltung von $NaOH$. Phenolphtaleïn wird durch Na_2HPO_4 rosa, beim Erwärmen purpurn gefärbt, beim Abkühlen tritt wieder die frühere Färbung ein. Die Alkalität einer Na_2HPO_4-Lsg. scheint demnach eine Funktion der Temperatur zu sein. $^1/_{10}$-n-Lsgg. brauchten entsprechend größere Menge von Säure zur Neutralisation in Ggw. von Phenolphtaleïn je höher die Versuchstemperatur war. Bei 135° ist Na_2HPO_4 vollständig in NaH_2PO_4 und $NaOH$ gespalten, denn durch 1 Mol. Na_2HPO_4 in verd. Lsg. wird bei genannter Temperatur das Drehungsvermögen von Glucose etwa um das gleiche herabgedrückt wie durch $NaOH$, während in beiden Fällen eine Verminderung des Reduktionsvermögens nicht stattfindet. Es bildet sich bei der Gärung Lävulose, $^1/_5$ der Glucose bleibt unvergoren. Bei 100° ist die Alkalität der Na_2HPO_4-Lsg. geringer als die von $NaOH$, es ist auch die Verminderung des Drehungsvermögens der Glucose geringer als bei $NaOH$. Aber auch bei dieser Temperatur zeigen Na_2HPO_4 bzw. K_2HPO_4 stark alkalische Rk. *Tr.*

W. J. Sell. Eine lösliche kolloidale Form von Ferriphosphat und anderen Phosphaten[2]). — Gibt man zu 100 ccm einer $FeCl_3$-Lsg. (50 g Salz im Liter) 400 ccm einer Diammoniumhydrophosphatlsg. (100 g kristallisiertes Salz pro Liter) und fügt hierauf NH_3 bis zum schwachen Geruch hinzu, so wird der anfangs weiße Niederschlag braun und löst sich zu einer klaren, braunen Fl. Die durch Pergamentpapier dialysierte Lsg. gab für die gelöste Substanz die Zus. $FePO_4$ + wenig $Fe(OH)_3$. Auf dem Wasserbade eingetrocknet, hat die hierbei erhaltene Masse die Zus. $2 FePO_4 \cdot H_2O$ + etwas $Fe(OH)_3$. Die kolloidale $FePO_4$-Lsg. ist geschmacklos, ohne Rk. auf Lackmuspapier. Verschiedene Salze gelatinieren diese Lsg. $AgNO_3$ gibt einen zum größten Teil aus $FePO_4$ bestehenden Niederschlag, $K_4Fe(CN)_6$ wirkt nur koagulierend, $KCNS$ erzeugt keine Färbung. Die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. ist sehr gering. Analog kann man kolloidale Phosphate von Al und Cr bereiten. *Tr.*

F. K. Cameron und L. A. Hurst. Die Einwirkung von Wasser und Salzlösungen auf gewisse wenig lösliche Phosphate[3]). — Die von den Vffn. beschriebenen Versuche sind mit künstlich hergestellten Präparaten ausgeführt. Diese Versuche ergeben, daß bei Fe-, Al- oder *Tricalciumphosphat* die Einw. von W. nur sehr gering ist, so daß ein Gleichgewichtszustand nicht erzielt wurde. Die Lsg. enthält freie Säure, und ein entsprechender Teil der Base wird gefällt. Die in Lsg. enthaltene Säure würde die Löslichkeit des Phosphates erhöhen, wenn

[1]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucre et Dist. 22, 112—116; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1192. — [2]) Proc. Cambr. Phil. Soc. 12, V, 388—390; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1472. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 885—913.

nicht die geringe Basenmenge eine entgegengesetzte, aber stärkere Wirkung ausübte. Deshalb bedingt Vermehrung des W. eine relativ geringere Lsg. und Zers. des Phosphates. Ist $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ bei Calciumphosphat zugegen, so wird die Löslichkeit in W. vermindert. Nicht im Einklang damit steht die von Schneider gemachte Beobachtung, daß lösliche Fe-Salze bei *Eisenphosphat* und Al-Salze bei *Aluminiumphosphat* die Löslichkeit in W. erhöhen. Letztere Tatsache erklärt sich wahrscheinlich durch die bei der Hydrolyse gebildete freie Säure. Wahrscheinlich hängt auch die relativ abnehmende Wirkung bei zunehmender W.-Menge von der Größe der Partikelchen ab, aus denen das Phosphat zusammengesetzt ist. In Ggw. von KCl wird bei Al-, Fe- und Ca-Phosphat der Gehalt an P_2O_5 in der Lsg. vermindert, der Gehalt der in Lsg. gehenden Basen aber erhöht. Bei Fe-Phosphat wird in Ggw. von K_2SO_4 die Menge der in Lsg. gehenden P_2O_5 erhöht, bei Al-Phosphat wird sie unter diesen Bedingungen vermindert. NO_3Na vermindert bei Al- und Fe-Phosphat die in Lsg. gehende P_2O_5, während diese bei Ca-Phosphat schwach erhöht wird. Bezüglich der Acidität können die von den Vffn. mit den Lsgg. ausgeführten Versuche nur annähernde sein, da die Titration der P_2O_5 auf Schwierigkeiten stößt, besonders bei sehr hohen Konzz. von löslichen Salzen. Sind Phosphate mit reinem W. in Berührung, so ist die Acidität der resultierenden Lsg. der Konz. mit Rücksicht auf P_2O_5 entsprechend. KCl, K_2SO_4, $NaNO_3$ vermehren die Acidität der Lsg. in Berührung mit Fe-Phosphat, doch wird durch KCl und NO_3Na der Betrag der in Lsg. gehenden P_2O_5 vermindert. In Berührung mit Ca-Phosphat vermindern KCl und $NaNO_3$ die Acidität der Lsg., der Ca-Gehalt erhöht sich in beiden Fällen in der Lsg., bei $NaNO_3$ auch derjenige der P_2O_5. Soweit die Beobachtungen reichen, scheint Erhöhung der Temperatur die Zers. der *Phosphate* sowohl in W. als auch in Salzlsgg. zu erhöhen. Die Rkk. zwischen den hydrolysierten Prodd. sind komplexer Art, endgültige Gleichgewichtszustände wurden nicht beobachtet, infolgedessen konnte das Massenwirkungsgesetz bei diesen Versuchsergebnissen nicht zur Anwendung kommen. Auch mittels elektrolytischer Dissoziation kann nicht alles genügend erklärt werden. *Tr.*

P. Lemoult. Über einige Derivate der fünfbasischen Phosphorsäure[1]). — Frühere Versuche der Einw. von Anilin auf PCl_5 haben zu dem Körper $Cl.P(NHC_6H_5)_4$ geführt. Wird nun ein Prod. von der allgemeinen Formel $Cl.P(NHR)_4$ mit Na-Alkoholaten behandelt, so ist die Rk. verschieden nach der Natur von R. Ist $R = C_6H_5$, so erhält man, welches Alkoholat man auch anwendet, die Base $C_6H_5N{=}P{\equiv}(NHC_6H_5)_3$. Ist R aber ein Homologes von C_6H_5, so erhält man Prodd. von der Zus. $R'.O{-}P{\equiv}(NHR)_4$, wo R′ ein Alkoholradikal darstellt. Man gelangt so zu Derivaten der fünfbasischen Phosphorsäure, die außerdem noch 1 Mol. Kristallalkohol R′(OH) enthält. Um diese Prodd. zu bereiten, suspendiert man $PCl(NHR)_4$ in sd. A., dem man die berechnete Menge des entsprechenden Na-Alkoholates zufügt unter Vermeidung von W., da dieses die Ausbeute vermindert. Das sd. heiße Filtrat scheidet dann beim Erkalten die Kristalle des Rk.-Prod. ab.

[1]) Compt. rend. **139**, 409—411.

Bei etwa 100° zersetzen sich diese Prodd. unter Gasentw. In sd. A. sind sie sehr löslich, weniger in kaltem. Siedende Lösungsmittel, wie Essigsäure, Bzl. usw., zersetzen sie unter Bildung verschiedener Zers.-Prodd., unter denen sich immer $PO(NHR)_3$ befindet, wenn die Lösungsmittel W. enthalten. Gegen anorganische Säuren verhalten sich die Verbb. $RN{=}P{\equiv}(NHR)_3$ wie Basen, deren Salze gebildet werden. Dargestellt sind vom Vf. die folgenden Prodd.: *Verb.* $C_2H_5O.P(NHC_6H_4.CH_3)_4.C_2H_5OH$. Große, weiße Kristalle, Smp. 114°. *Verb.* $CH_3O.P[NHC_6H_3(CH_3)_2]_4.CH_3OH$. Schöne, perlmutterglänzende Blättchen, Smp. 98°. *Verb.* $C_2H_5O.P[NHC_6H_4(CH_3)_2]_4.C_2H_5OH$. Feine Nadeln, Smp. 107°. In Eisessig sind die beiden letzten Verbb. in der Siedehitze löslich, beim Erkalten erhält man dann schöne, weiße Blättchen vom Smp. 210°, denen sd. W. die Essigsäure entzieht. Bisher konnte diesen Verbb. der Kristallalkohol nicht ohne weitergehende Zers. entzogen werden. *Tr.*

Oswald Schreiner und Bailey E. Brown. Die kolorimetrische Bestimmung der Phosphate. Zweite Methode [1]). — Alle bisherigen kolorimetrischen Methoden zur Bestimmung der *Phosphorsäure* beruhen auf dem Hervorrufen der gelben Farbe der Phosphormolybdate und haben die Übelstände, daß organische Substanzen die Färbung beeinflussen und SiO_2 eine ähnliche, aber noch intensivere Färbung hervorruft. Die Vff. zeigen, daß ihre kürzlich veröffentlichte Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Mg [2]) auch für die Bestimmung von Phosphaten verwendet werden kann. Die H_3PO_4 wird danach als Magnesiumammoniumphosphat gefällt, mit Ammoniakw. gewaschen, in HNO_3 wieder aufgelöst und in der Lsg. jetzt mittels einer Lsg. von Molybdänsäure die bekannte gelbe Färbung hervorgerufen. Die in der zitierten Arbeit angegebenen Reagenzien sind mit einigen Änderungen auch hier erforderlich. — Die angeführten Belegszahlen zeigen die gute Brauchbarkeit der Methode zur Bestimmung der H_3PO_4, sowohl in reinen Phosphatlsgg. verschiedener Konz., sowie wenn zugleich konstante Mengen von Silikaten, Sulfaten, Chloriden und Nitraten an K, Na, Mg und Ca gebunden, in denselben enthalten sind. Die Vorzüge der Methode sind folgende: 1. daß sie auf dem gleichen Verfahren wie die gewichtsanalytische beruht und vor dieser die Schnelligkeit voraus hat; denn es können in 7 Stunden 20 bis 25 Bestimmungen ausgeführt werden, 2. daß alle die Färbung sonst beeinflussenden Substanzen, wie SiO_2, und organische Substanzen vorher völlig entfernt, bzw. zerstört sind. *Tl.*

P. Klason. Über die jodometrische Bestimmung der Phosphorsäure [3]). — In allen Fällen, wo bei der quantitativen Bestimmung der *Phosphorsäure* diese als Magnesiumammoniumphosphat vorliegt, wird man, anstatt diese Verb. zu glühen und danach zu wägen, sie direkt jodometrisch bestimmen können. Vf. hat als die günstigste Menge der benutzten J-Salze bei seinen Versuchen 2 ccm 4%ige KJO_3-Lsg. und 5 ccm 10%ige KJ-Lsg. gefunden. Das Verdünnungsoptimum, bei dem titriert werden muß, ist 200 ccm. Unmittelbar nach dem Zusatz der J-Salze muß die Titrierung mit $^1/_{10}$-n-Hyposulfit-Lsg. vorgenommen

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1463—1468. — [2]) Daselbst, S. 961. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 221—228.

werden. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Die H_3PO_4 bzw. die aus Phosphaten durch $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 in Freiheit gesetzte H_3PO_4 macht aus dem J-Gemisch J frei, dessen Menge durch $^1/_{10}$-n-Hyposulfitlsg. bestimmt wird. Bei Titration auf H_3PO_4 in Phosphaten muß natürlich $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 im geringen Überschuß vorhanden sein. Man hat dann in Lsg. sowohl freie H_2SO_4 wie freie H_3PO_4, welche beide äquivalente Mengen J frei machen. Am einfachsten kann man sich den Verlauf so denken, daß die H_2SO_4 die neutralen und $^2/_3$ gesättigten Phosphate in $^1/_3$ gesättigte überführt, wonach die überschüssige H_2SO_4 eine äquivalente Menge J frei macht, welche dann durch Hyposulfit bestimmt wird. $6\,K_2HPO_4 + 9\,H_2SO_4 + 10\,KJ + 2\,KJO_3 = 6\,KH_2PO_4 + 9\,K_2SO_4 + 12\,J + 6\,H_2O$. Liegt Magnesiumammoniumphosphat zur Bestimmung vor, so wird dieses durch Waschen mit starkem A. vom überschüssigen NH_3 befreit und in $^1/_{10}$-n-H_2SO_4 gelöst. 40 ccm $^1/_{10}$-n-H_2SO_4-Lsg. entsprechen 142 mg P_2O_5, welche Menge für die meisten Bestimmungen genügen dürfte. Man wäscht das Filter mit W. nach, bis das Vol. im Becherglase 200 ccm ausmacht, setzt Jodsalzlsg. in dem oben angegebenen Verhältnisse hinzu und titriert das frei gemachte J mit $^1/_{10}$-n-Hyposulfitlsg. und 3 ccm Stärkelsg. als Indikator. Es werden Beleganalysen angeführt und die Methode wird für tägliche Bestimmungen empfohlen; für vereinzelte Bestimmungen und wo es sich um sehr geringe Mengen P_2O_5 handelt, wäre sie schlecht am Platze. *Bsch.*

K. K. Järvinen. Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat[1]. — Bei Ggw. von NH_4-Salzen ist die *Phosphorsäure*bestimmung als $Mg_2P_2O_7$ nicht befriedigend, und in gewissen Fällen kann der Fehler bis auf 3 Proz. der ganzen P_2O_5-Menge sich belaufen. Normal als Dimagnesiumammoniumphosphat fällt P_2O_5 aus bei Mg-Salz-Überschuß, wenn während der Ausfällung niemals NH_3 im Überschuß zugegen ist. Vf. verfährt zu diesem Zwecke wie folgt: Die Lsg., welche die P_2O_5 enthält, wird mit NH_3 eventuell unter Zuhilfenahme von Lackmoid schwach alkalisch gemacht. Bei 0,2 g P_2O_5 auf 100 ccm schadet ein Überschuß von 2 ccm 2,5 %igem NH_3 nicht. Die neutralisierte Lsg. läßt man dann unter Umrühren in ein Glas fließen, das eine vollkommen neutrale Mischung von $MgCl_2$ und NH_4Cl enthält. Für 0,1 g P_2O_5 sind 10 ccm einer Mischung nötig, die 102 g $MgCl_2$ und 53 g NH_4Cl im Liter gelöst besitzt. Der grobkristallinisch ausfallende Niederschlag nimmt das freie NH_3 der Lsg. auf. Die Fl. darf daher nicht mehr nach NH_3 riechen. Ist dies der Fall, so war die ursprüngliche Lsg. zu NH_3-haltig, und der Niederschlag enthält dann Trimagnesiumphosphat. In solchem Falle erhält man zu hohe Resultate. Zur Ausfällung gibt man anfangs sehr langsam unter Umrühren 0,5 %iges, zuletzt $^1/_3$ Vol. 10 %iges NH_3 hinzu, läßt 2 Stdn. stehen, filtriert und glüht den Niederschlag im Gebläse. Um einen weißen Rückstand zu erhalten, ist es ratsam, das getrocknete Filter vom Niederschlage getrennt zu veraschen und den Rückstand vor dem Glühen mit HNO_3 zu befeuchten. *Tr.*

---

[1] Zeitschr. anal. Chem. **43**, 279—282.

R. Woy. Welche Vorteile hat die direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäuremolybdänsäureanhydrid [1])? — Vf. weist auf verschiedene Fehlerquellen hin, welche bei der Bestimmung der *Phosphorsäure* in Form von $Mg_2P_2O_7$ sich bemerkbar machen können, und führt die Untersuchungen von H. Neubauer an, welche den Gang der Magnesiumphosphatfällung aufgeklärt haben. Nach diesen kann sich der Dimagnesiumammoniumphosphatfällung dreibasisches Mg-Phosphat oder das Monophosphat beimischen. Beim Glühen bleibt ersteres unverändert und gibt zu hohe P_2O_5-Werte, letzteres verliert beim Glühen Phosphorsäure und läßt zu wenig P_2O_5 finden. Ferner kann nach Heraeus NH_3 in der Glühhitze reduzierend — besonders beim Arbeiten im Goochtiegel — auf Pyrophosphat wirken, wodurch Korrosion des Pt-Tiegels entsteht. Endlich kann, da die Magnesiamixtur bei längerem Stehen die Glaswandung angreift, SiO_2 dem Phosphatniederschlage bzw. dem $Mg_2P_2O_7$-Glührückstande beigemischt sein. Vf. bespricht dann die Bestimmung der H_3PO_4 bzw. P_2O_5 in Form ihrer Molybdänverb. Der gelbe Niederschlag enthält je nach der zur Fällung benutzten Säure außer 1 Mol H_2O noch 2 Mol HNO_3 oder HCl. Beim Erhitzen auf 130 bis 150° gehen H_2O und Säure fort, so daß dem auf 150° erhitzten Niederschlage (Finkenersche Wägeform) die Formel $12MoO_3 . PO_4 . (NH_4)_3$ zukommt. Die Verb. geht leicht und sicher bei Dunkelrotglut in das Anhydrid $24MoO_3 . P_2O_5$ über. Vf. empfiehlt die Methode und weist auf die günstige Beurteilung derselben in der Literatur [2]) hin. An dieser Stelle befindet sich auch ein Druckfehler betr. des Finkenerschen Faktors, welcher nicht, wie dort angegeben, 0,0394, sondern 0,037 94 ist. *Bsch.*

v. Grueber und Ullmann. Bericht der Internationalen Kommission für die Analyse der Kunstdünger und Futtermittel [3]). — Ullmann, welcher die Anträge und Vorschläge aller Kommissionsmitglieder bezüglich obiger Fragen entgegennahm, hat dieselben zu einer Broschüre zusammengestellt, auf die hiermit verwiesen sei. Ebenfalls liegen schon Abänderungsvorschläge im Druck vor. *Bsch.*

Th. Knösel. Über die Phosphorsäure im Thomasmehl [4]). — Die bei der Bestimmung der citrat- und citronensäurelöslichen *Phosphorsäure* zu hoch gefundenen Werte erklären sich dadurch, daß citronensaures NH_4 einem fein gemahlenen Thomasmehle, dem man absichtlich noch SiO_2 in erheblichen Mengen zugefügt hat, SiO_2 entzieht. Nach H. Svoboda geht nun durch Aufschließen des Thomasmehles mit H_2SO_4 die SiO_2 nicht in Lsg. Dasselbe gilt auch von einem Thomasmehle, welches nach dem patentierten Verfahren des Vfs. mit eingedickter Sulfitlauge aufgeschlossen wird. Bei einem zu geringen Zusatze von Sulfitlauge nimmt die Citratlöslichkeit aber nicht zu, sondern ab. Diese Abnahme ist nur eine scheinbare, weil die Fehlerquelle, die zu hohe Resultate bedingt, hiermit beseitigt wird. Wird die richtige Menge Ablauge verwendet, so wird so gut wie alle P_2O_5 nicht nur in den citronensäure-, sondern auch in den citratlöslichen Zustand über-

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 218—221. — [2]) Treadwell, Lehrb. der quantit. Analyse. 2. Aufl. S. 303. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 228—237. — [4]) Chemikerzeit. 28, 38—39.

geführt. Durch die Benutzung der Sulfitlauge zum Aufschließen werden aber auch noch etwas K und N und viel Ca, sowie organische Substanz verwertet. Die Sulfitlaugen, die alle Bestandteile des Holzes mit Ausnahme des Zellstoffes in Lsg. enthalten, müssen schneller zu Humus führen als bei Verwendung von Stroh usw., und Vf. sieht hierin einen großen Vorzug des Knöselmehles gegenüber dem Thomasmehle. *Tr.*

R. Sorge. Über die Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [1]). — Bekanntlich soll neuerdings nach der Verbandsmethode in gewissen Fällen vor der Ausfällung der *Phosphorsäure* die SiO_2 abgeschieden werden. Vf. versucht die Fragen zu entscheiden, ob durch die vom Verband vorgeschriebene Methode tatsächlich die SiO_2 entfernt wird, so daß die Phosphorsäureniederschläge SiO_2-frei sind, ferner ob die Löslichkeit von $Mg(NH_4)PO_4$ in Ammoniumcitrat größer ist als die ausfallende Menge SiO_2, und worin die selbst bei ganz SiO_2-armen Schlacken vorkommende Differenz zwischen den nach der bisherigen und nach der neuen Methode erhaltenen Resultaten ihre Erklärung finden mag. Die Versuche des Vfs. zeigten nun, daß in dem P_2O_5-Niederschlage fast genau dieselbe Menge SiO_2 enthalten ist, ganz gleichgültig, ob man SiO_2 vorher entfernt oder nicht. Der Zweck der neuen Verbandsmethode, SiO_2 abzuscheiden, wird also nicht erreicht. Ferner konstatierte Vf. Differenzen zwischen ursprünglich gefundenem $MgNH_4PO_4$ und der Summe von in diesem Niederschlage enthaltener SiO_2 und im Filtrat von ihr gefällter P_2O_5, die, in Prozenten P_2O_5 ausgedrückt, im Mittel 0,46 Proz. ergaben. Diese Differenzen finden ihre Erklärung darin, daß $NH_4 . MgPO_4$ im Ammoniumcitrat erheblich löslicher ist als die mit ausfallende SiO_2-Menge. Dies ist wenigstens bei den Schlacken der Fall. Die Tatsache, daß die neue Verbandsmethode niedrigere Resultate liefert als die bisherige, ist vermutlich auf die erhöhte Löslichkeit des $MgNH_4PO_4$ in NH_4-Citrat zurückzuführen, da der Niederschlag infolge langsamen Filtrierens lange Zeit mit der Fl. in Berührung bleibt. Vf. meint ferner, daß es individuell sei, ob man auf Grund der Vorprüfung nach Kellner SiO_2 abzuscheiden habe oder nicht. In einem Nachtrage bespricht Vf. noch die von Böttcher vorgeschlagene Modifikation der Verbandsmethode. *Tr.*

O. Böttcher. Zur Bestimmung der citronensäurelöslichen Phosphorsäure in Thomasmehlen [2]). — Nach R. Sorge soll man selbst bei SiO_2-armen Thomasmehlen bei Abscheidung der SiO_2 nach den Verbandsvorschriften immer erheblich weniger P_2O_5 finden als ohne SiO_2-Abscheidung, und der genannte Forscher führt dies darauf zurück, daß der langsam filtrierende P_2O_5-Niederschlag längere Zeit mit dem Ammoniumcitrat in Berührung bleibt und hierdurch einige mgg desselben in Lsg. gehen sollen. Vf. kann zunächst nun die Behauptung, daß der Niederschlag langsam filtriere, nicht bestätigen, auch sei die Berührungszeit ohne Einfluß auf die Löslichkeit des Ammoniummagnesiumphosphatniederschlages in Ammoniumcitratlsg. Vf. führt dann eine Versuchsreihe an, welche beweist, daß nach den Verbandsvorschriften bei richtiger Ausführung auch richtige Zahlen erhalten werden. Selbst bei den

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 393—397. — [2]) Daselbst, S. 988—990; vgl. JB. f. 1903, S. 401 f.

meisten SiO_2-reichen Thomasmehlen ist der SiO_2-Gehalt in den P_2O_5-Niederschlägen kein so hoher, daß die Richtigkeit des Resultates erheblich darunter leidet. Bedingung ist nur, daß man nach Herstellung des Citronensäureauszuges sofort mit citrathaltiger Magnesiamischung fällt und nach $^1/_2$ stündigem Schütteln filtriert. *Tr.*

Otto Foerster. Über Maercker-Bühringsche Lösung[1]. — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Svoboda[2], nach welcher die genannte Lsg. die SiO_2 des Glases aufnehme und hierdurch falsche P_2O_5-Bestimmungen bei der Citratmethode bedingt würden, teilt Vf. mit, daß er allerdings ein Angreifen des Glases durch die genannte Lsg. bestätigen könne, daß aber bei wiederholten Versuchen der Gehalt einer Ammoniumcitratlsg. für Superphosphate, sowie derjenige der Ammoniumcitratmagnesiamischung an SiO_2 in 100 ccm Fl. nur zwischen 1 bis 6 mg geschwankt habe, eine Menge, die um so weniger in Betracht komme, als doch stets nur ein geringer Teil davon in die Niederschläge übergehe. Der Umstand, daß Glasapp. durch mancherlei Lsgg. sehr stark angegriffen werden, kann zuweilen bemerkenswerte Fehler bedingen. So konnte z. B. Vf. an einer Bürette von 50 ccm eine Vergrößerung des Inhaltes bis auf nahezu 51 ccm konstatieren. *Tr.*

H. Svoboda. Über Maercker-Bühringsche Lösung[3]. — Berichtigung; vgl. O. Foerster[4]. *Tl.*

Oswald Schreiner. Die Bestimmung von Phosphaten in wässerigen Extrakten von Böden und Pflanzen[5]. — Vf. hat in einer früheren Mitteilung[6] eine kolorimetrische Methode zur Bestimmung geringer Mengen *Phosphorsäure* in Ggw. von SiO_2 beschrieben. Diese Methode hat sich bei Boden- und Pflanzenextrakten bewährt, und durch gewisse in den Bodenauszügen enthaltene Salze wird die Phosphormolybdatfärbung, wie entsprechende Versuche des Vf. zeigen, nicht wesentlich beeinflußt. Die Extrakte bei Bodenproben erhält man dadurch, daß man 1 Tl. Bodenprobe mit 5 Tln. W. 3 Minuten kräftig schüttelt und die Fl. dann durch ein Pasteur-Chamberland-Filter unter Druck filtriert. Zum Entfärben empfiehlt es sich, eine aus Petroleum bereitete Rußkohle zu verwenden. Die auf kolorimetrischem und gravimetrischem Wege bei einer großen Zahl von Proben von verschiedenen Analytikern ermittelten Zahlen zeigen ziemlich gute Übereinstimmung. *Tr.*

R. Boulouch. Bereitung von Phosphorsulfiden in der Kälte[7]. — Dervin hat, als er eine Lsg. von P_4S_3 und S in CS_2 belichtete, nach Verlauf von 1 bis 2 Monaten Nadeln von P_3S_6, ein Kristallmagma von beinahe derselben Zus. und Kristallkörner von P_8S_{11} erhalten. Vf. hat die Bedingungen abgeändert, indem er zu der obigen Lsg. einige Körnchen Jod fügte, dessen Färbung besonders rasch bei Belichtung verschwand, indem nach 1 bis 2 Tagen kleine Kristalle sich absetzten. Vf. hat die Bedingungen festgestellt, bei denen sich dieses Prod. in besonders schönen Kristallen abschied, indem er mit wechselnden Konzz. arbeitete. Die *Verb.* entspricht der Formel P_4S_5 und scheint, da ihre

---

[1] Chemikerzeit. 28, 147. — [2] JB. f. 1903, S. 403. — [3] Chemikerzeit. 28, 192. — [4] Vgl. das vorangehende Referat. — [5] Amer. Chem. Soc. J. 26, 808—813. — [6] Daselbst 25, 1056; vgl. JB. f. 1903, S. 399. — [7] Compt. rend. 138, 363—365.

Zus. unabhängig von der Konz. der Lsg. ist, ebenso wie die von Dervin beschriebene Verb. zur Klasse der Mischkristalle zu gehören. Die Verbb. verhalten sich in der Tat wie feste Lsgg. Um eine direkte Vereinigung von P und S zu erreichen, ließ Vf. die beiden Elemente in CS_2-Lsg. nach Zusatz von etwas Jod im direkten Sonnenlichte stehen und erhielt, wenn S im Überschuß war, Kristalle der *Verb.* P_3S_6. Läßt man S auf P im Überschuß in einer Jod-CS_2-Lsg. einwirken, so ist diese Rk. weniger rasch als die oben angegebene, es entstehen dann sehr kleine Kristalle und ein Kristallpulver von der Zus. P_3S_5. *Tr.*

E. Dervin. Beobachtungen, die sich auf die Einwirkung der Wärme und des Lichtes auf Mischungen von Phosphorsesquisulfid und Schwefel in Schwefelkohlenstoff-Lösung beziehen [1]). — Bezugnehmend auf die Mitteilungen von Boulouch [2]) teilt Vf. mit, daß er früher die Einw. von Wärme und Licht auf CS_2-Lsgg. von P_4S_3 und S studiert habe. Er habe dabei festgestellt, daß beide Agenzien in derselben Art wirken und zu denselben Prodd. führen. So gibt Wärme sowohl wie Licht mit einer Lsg. von 1 Mol. P_4S_3 und $^1/_2$ Mol. S leicht gelbliche Nadeln von P_2S_4 und Kristalle von P_8S_{11} oder P_4S_3, $2\,P_2S_4$. Vf. hält seine Verb. P_8S_{11} und die von Boulouch dargestellte Verb. P_4S_5 trotz der physikalischen Ähnlichkeit nicht für identisch. Vf. teilt weiterhin mit, daß er aus P_4S_3 und S die Verbb. P_2S_4 und P_8S_{11} dargestellt und schließlich durch Vermehrung der S-Menge nur P_2S_4 erhalten habe. Während Sonnenlicht zu dieser Rk. 1 bis 2 Monate erfordert, gelingt sie bei 210° in 2 Stdn. Wärme erzeugt P_2S_4 in sehr schönen Nadeln, P_8S_{11} in sphärischen Massen. Sonnenlicht gibt weniger gut kristallisierte Prodd. Um das in letzterem Falle erhaltene Kristallmagma zu reinigen, hat Vf. dasselbe mit CS_2 in ein Rohr gebracht, dessen unteres Ende nach dem Zuschmelzen auf 100° erhitzt, dessen oberer Teil aber mit W. gekühlt wurde. Nach einem Tage war das Magma nach dem kalten Rohrteile gewandert und bildete Nadeln von P_2S_4 vom Smp. 296°. *Tr.*

Arsen. Antimon.

Alfred Stock und Werner Siebert. Zur Darstellung des gelben Arsens [3]). — Vff. haben einen App. konstruiert, welcher gestattet, geringe Mengen von schwarzem *Arsen* in die gelbe Modifikation überzuführen, und welcher durch eine Figur erläutert wird. Das As wird im tiefen Vakuum verdampft und der Dampf bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert, wobei nur die gelbe Form entsteht, und zwar, je nach der Schnelligkeit der Dest., entweder als hellgelber, den S-Blumen gleichender Anflug oder als ein klar durchsichtiger, gelber Lack. Die Operation muß im Dunkelzimmer bei rotem Licht vorgenommen werden, da Sonnenlicht und schon das Licht eines Auerbrenners in 10 cm Entfernung selbst bei der tiefen Temperatur der flüssigen Luft die Rückbildung der schwarzen Modifikation veranlaßt. Durch Erwärmung auf gewöhnliche Temperatur tritt diese Rückbildung augenblicklich für die ganze Masse ein, wobei jedoch keine Lichterscheinung stattfindet; infolge der Vol.-

[1]) Compt. rend. **138**, 365—366. — [2]) Daselbst, S. 363; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Ber. **37**, 4572—4575.

Änderung splittert dabei das As von den Glaswänden ab. Die gelbe Form ist vollständig in CS_2 löslich und erwies sich als identisch mit dem nach Erdmann und von Unruh erhaltenen Präparat [1]. *Tl.*

Armand Gautier und P. Clausmann. Über den Ursprung von Nährstoffen mit normalem Arsen beim Menschen [2]. — Vff. haben die Nährstoffe aufzufinden gesucht, die uns das *Arsen* zuführen, und suchen ferner festzustellen, in welcher Menge man im Fleisch der Säugetiere, der Fische, ferner in Milch, Brot, Gemüse, Trink- und Seewasser dieses Element vorfindet. Die Reagenzien wurden alle bei diesen Versuchen sorgfältig gereinigt. Bei Organen, die wenig oder gar kein As enthalten, wurde eine Vergleichsmethode angewandt, indem man das zu prüfende Prod. in zwei gleichen Teilen, einmal mit Zusatz von 0,001 mg As und ein anderes Mal ohne diesen prüfte und verglich. Zur Zerstörung der organischen Substanzen diente ein Gemisch von 1 Tl. H_2SO_4 und 10 Tln. HNO_3. Auf 100 g animalische Stoffe wurden zu diesem Zwecke 60 g HNO_3, bei grünen Bohnen 95 Proz., bei frischem Brot 70 Proz. angewandt. Bei der Prüfung von Wasser auf As wurde letzteres mit $Fe_2(SO_4)_3$ gefällt, das vorher vom As durch Erhitzen mit reinem Zn befreit war. Vff. führen in einer Übersicht die verschiedenen auf As geprüften Stoffe an. Im Muskelfleisch der Säugetiere ist sehr wenig enthalten im Gegensatz zu dem As-Gehalt der Organe. Das im Muskel vorkommende As scheint nur zirkulierendes, nicht gebundenes As zu sein. Fleisch von gewissen Fischen und Crustaceen ist reich an As, Getreidebrot ist arm daran. Grüne Blätter von Kohl, grüne Bohnen gaben selbst bei Verarbeitung von 1 kg keine Spur von As. Es sei deshalb falsch, zu sagen, daß As sich überall in Spuren finde. Dem Wein und Wasser entnehmen wir den größten Teil des von uns assimilierten As. Die Gesamtmenge des täglich durch die Nahrungsmittel aufgenommenen As für einen Einwohner von Paris beträgt nach den Berechnungen der Vff. etwa 0,021 mg. Durch Haare, Nägel, Fäkalien usw. wird dann das As aus dem Körper wieder entfernt. *Tr.*

G. Todeschini. Antwort auf die Mitteilung von A. Gautier, „Nachweis kleinster Mengen von Arsen“ [3]. — Es handelt sich in dieser Mitteilung nur um eine Erwiderung des Vfs. auf eine Mitteilung von Gautier, in der die Zerstörung organischer Substanzen beim *Arsennachweis* besprochen wird [4]. Vf. macht unter anderem Gautier den Vorwurf, daß letzterer trotz der vielen detaillierten Angaben, die er über diesen Zerstörungsprozeß gibt, genaue Angaben über die einzuhaltende Temperatur bei solchem Verfahren unterläßt. *Tr.*

C. Mai und H. Hurt. Die Wasserstoffentwickelung beim Arsennachweis nach Marsh [5]. — Da die Entw. von H aus reinem Zn und reiner H_2SO_4 außerordentlich träge vonstatten geht, so pflegt man bekanntlich sogenannte Aktivierungsmittel zuzusetzen. Hierdurch will man eine gleichmäßige Entw. erzielen, doch darf hierbei das Aktivierungsmittel das As im Entw.-Gefäß nicht zurückhalten. Vff. haben nun folgende Aktivierungsmittel geprüft: $CuSO_4$, $PtCl_4$, Ag_2SO_4, $CoSO_4$

---

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **32**, 437. — [2] Compt. rend. **139**, 101—108. — [3] Gazz. chim. ital. **34**, I, 492. — [4] Vgl. JB. f. 1903, S. 410. — [5] Zeitschr. anal. Chem. **43**, 557—559.

$NiSO_4$, $HgSO_4$, $MnSO_4$ und $FeSO_4$. Der App. wurde mit 10 g absolut reinem Zn und 20 ccm H_2SO_4 (1:4), sowie 6 bis 10 Tropfen einer 1%igen wäss. Lsg. des Aktivierungsmittels beschickt, das getrocknete Gas durch ein Kaliglasrohr, das durch einen Bunsenbrenner vor der verjüngten Stelle erhitzt war, in eine $AgNO_3$-Lsg. geleitet und der Versuch 3 Stdn. im Gang erhalten. $CuSO_4$ erwies sich hierbei als bester Zusatz, ohne daß es As-Verluste bedingte. $PtCl_4$ ist ihm überlegen, bewirkt anfangs aber eine zu stürmische Entw. und hält kleine As-Mengen zurück. Alle anderen Zusätze kommen als Aktivierungsmittel nicht in Betracht, da entweder ihre Wirkung zu gering ($MnSO_4$) ist, oder sie As-Verluste bedingen, z. B. $FeSO_4$. Als an Stelle von Zn reduziertes Fe zur Verwendung kam, war die Empfindlichkeit des As-Nachweises etwa 1000 mal geringer als bei Zn, ähnlich verhielten sich Mischungen von Zn und Fe. Auch die Reagenzien wie Zn und H_2SO_4 müssen daher eisenfrei sein. Zur Identifizierung vom As-Spiegel benutzten Vff. die von C. Strzyzowski[1]) empfohlene Rk. mit Fehlingscher Lsg. *Tr.*

Casimir Strzyzowski. Über eine verbesserte Abänderung des Marshschen Apparates, nebst einer Anweisung zur Erkennung von Arsen in minimalen As-Anflügen[2]). — Der durch eine Abbildung veranschaulichte Marshsche App. wird näher beschrieben. Die Reduktionsröhre ist bloß 15 bis 16 cm lang, wovon 4 bis 6 cm auf den verengten Teil kommen. Die Gaszufuhr des Brenners kann durch einen Schraubenverschluß geregelt werden. Ein am Brennerrohr sitzender Schornstein verhindert das Wackeln der Flamme durch Luftbewegungen und konz. die Hitze der Flamme auf die Reduktionsröhre. Es genügt, wenn die Flammenspitze bei sehr geringen As-Mengen die Reduktionsröhre um einige Millimeter überragt. Eine Saugvorrichtung mit Regulierhahn ermöglicht eine beständige Absaugung von Feuchtigkeit, gestattet den Gasdruck im Innern des Entwickelungsgefäßes und der damit verbundenen Rohrleitung etwas zu vermindern, den Wasserstoffaustritt bei Anwendung von sehr feinen Kapillaren zu beschleunigen und das Marsh-Berzeliussche Verfahren mit dem Gutzeitschen zu verbinden. Es genügt 0,5 mg As_2O_3, um mit diesem App. innerhalb 8 bis 10 Minuten diese As-Rkk. gefahrlos und auf größere Distanz sichtbar vorführen zu können. Vf. bespricht ferner die für die As- (bzw. Sb-) Ermittelung mit dem App. nötigen Reagenzien. Zu den Versuchen wurden 10 g Zn verwendet; als Katalysator werden 1 bis 2 Tropfen einer 0,1%igen $PtCl_4$-Lsg. angewendet. Es wird ferner die Herstellung der Reduktionsröhren, die Handhabung und Ermittelung der Empfindlichkeit des App., sowie die Erkennung von As in minimalen Anflügen besprochen. Noch bei 0,0001 mg As_2O_3 wurde ein eben noch sichtbarer Anflug erhalten. Verd. Fehlingsche Lsg. zeigt schon mit einem ganz geringen As-Anflug bei 50° eine deutliche Reduktion. Da arsenfreie Sb-Spiegel diese sehr empfindliche Rk. nicht zeigen, so ist dieselbe zur Unterscheidung von minimalen As- bzw. Sb-Anflügen brauchbar. *Dz.*

Gilbert Thomas Morgan. Trennung des Arsens durch Destillation in Chlorwasserstoff[3]). — *Arsen* kann man leicht von Sb durch

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 77; vgl. das folgende Referat. — [2]) Österr. Chemikerzeit. 7, 77—81. — [3]) Chem. Soc. J. 85, 1001—1003.

Dest. nach der Methode von Piloty und Stock[1]) trennen. Bei einer Mischung von Arsenat und Sb-Salz wird die Lsg. in konz. HCl in einem H_2S + HCl-Strome destilliert. Tritt dann das Destillat in kaltes W. ein, so fällt As_2S_3 aus. Ist dreiwertiges As zugegen, so leitet man H_2S nicht durch das Dest.-Gefäß, sondern nur in die Vorlage. Vf. beschreibt nun einen App. zur Bestimmung der gemischten Sulfide von As und Sb, wie solche bei der Mineralanalyse auftreten. Die Mischung der Sulfide (0,2 bis 0,5 g) suspendiert man in 70 bis 100 ccm konz. HCl, die in einer Flasche (300 ccm) enthalten ist, und destilliert in einem raschen HCl-Strome; das Destillat fängt man in 250 bis 350 ccm kaltem W., das mit H_2S gesättigt ist und durch Eis gekühlt wird, auf. Der Dest.-Kolben ist ohne Gummiverschluß, so daß die Berührung von $AsCl_3$ mit organischen Stoffen vermieden wird. In die Vorlage wird das H_2S-Gas durch ein zweites Rohr eingeleitet, während ein Rohr der dritten Durchbohrung mit einem Peligot-Rohr in Verb. steht, das noch etwas W. enthält. In 40 Minuten ist bei raschem HCl-Strom die Dest. vollendet. Zur Vermeidung des Fortreißens von $SbCl_3$ bei der Dest. ist an den Dest.-Kolben ein Kjeldahl-Kugelrohr angeschmolzen. Das so gewonnene As_2S_3 ist frei von beigemengtem S und läßt sich nach dem Filtrieren und Waschen bei 100° trocknen. Bei gewissen Mineralien hat Vf. zunächst 1 bis 2 g Substanz im Cl-Strome destilliert, die flüchtigen Chloride in weinsäurehaltiger HCl gesammelt und dann die erhaltenen Sulfide in obigem App. aus saurer Lsg. destilliert. Liegt drei- bis fünfwertiges As vor, so destilliert man erst in HCl allein und dann in einem Gasgemisch von HCl und H_2S. Die erste Fällung von As_2S_3 entspricht dann dem dreiwertigen As, die zweite dem fünfwertigen. *Tr.*

A. Kleine. Destillationskolben zur Arsenbestimmung[2]). — Der bei solchem App. sonst übliche eingeschliffene Scheidetrichter ist weggelassen, und der Kolben enthält an dessen Stelle einen angeschmolzenen Eingußtrichter, der mit einem Glasstopfen verschlossen werden kann. Die Öffnung des Trichters wird durch die den Stopfen umgebende Fl. absolut dicht geschlossen. Der App. ermöglicht es, während des Kochens die HCl einfließen zu lassen, ohne ein Zerbrechen des Kolbens befürchten zu müssen. *Lösungskolben zur Schwefelbestimmung.* Vf. beschreibt in Kürze eine Verbesserung, die er an seinem früher schon beschriebenen Lösungskolben zur Schwefelbestimmung angebracht hat. *Tr.*

C. Friedheim. Über die Trennung des Arsens von anderen Elementen[3]). — Die Methode besteht darin, die *arsenhaltige* Substanz mit HCl (spez. Gew. 1,19) und KJ zu destillieren, wodurch As entfernt wird und worauf dessen Bestimmung im Destillat nach Fällung mit H_2S erfolgt. *Bsch.*

Zaffiro Pozzi. Rasche Methode zur indirekten Bestimmung des Arsens[4]). — Vf. benutzt die zwischen $AgNO_3$ und AsH_3 eintretende Umsetzung: $2\,AsH_3 + 12\,AgNO_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 12\,HNO_3 + 12\,Ag$. Da nach Marchlewsky Ag in HNO_3 ll. ist, so empfiehlt

[1]) Ber. 30, 1649; vgl. JB. f. 1897, S. 628. — [2]) Stahl 24, 248; Chemikerzeit. 28, 62. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 407. — [4]) L'Industria chimica 6, 144—146; Ref. Chem. Centr. 75, II, 476.

Vf., die $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. ammoniakalisch anzuwenden. Vf. benutzt einen Marsh-App., aus dem er die Luft durch H vertreibt. Dann bringt er die von H_2S, Sb und HNO_3 freie, zu prüfende Lsg. in den App. und reguliert durch den H_2SO_4-Zusatz die H-Entw. so, daß nicht mehr als 20 Gasblasen pro Minute die Fl. durchstreichen. In 2 Vorlagen befindet sich die mit NH_3 alkalisch gemachte $AgNO_3$-Lsg. (20 ccm $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$). Nach 3 bis 4 Stdn. filtriert man und bestimmt in 10 ccm des Filtrates nach dem Ansäuern mit HNO_3 mittels CNSK-Lsg. das in Lsg. enthaltene Ag. Es läßt sich bis auf $^1/_{10}$ mg noch die Menge des eingeführten As_2O_3 ermitteln. Ein schwarzer glänzender Ring entstand noch bei $^1/_{100}$ mg an dem in die $AgNO_3$-Lsg. eintauchenden Glasrohre. *Tr.*

Henry Julius Salomon Sand und John Edward Hackford. Die elektrolytische Bestimmung von kleinen Arsenmengen[1]). — Vff. besprechen zunächst die Arbeiten, die über diesen Gegenstand von verschiedenen Forschern vorliegen. Daß *Arsen* als Arsenat im App. nicht red. wird, sondern erst vorher mit SO_2 behandelt werden muß, hatte Thorpe und vor diesem wohl auch schon Bloxam erkannt. Trotman hat gezeigt, daß, wenn man eine Pt-Elektrode in Ggw. von $ZnSO_4$ anwendet, erstere wie eine Zinkelektrode wirkt und die Arsenate red. Vff. zeigen, daß die Reduktion von sehr geringen Mengen von Arsenaten und Arseniten wahrscheinlich eine große „Überspannung" erfordert, denn sie tritt nur bei Metallen, die eine große Überspannung besitzen, ein, z. B. Pb, Zn, Fe-Draht. Pt, welches eine niedrige Überspannung aufweist, ist für Arsenate unwirksam. Die Bildung von AsH_3 aus Arseniten hängt indessen außer der Überspannung auch noch von anderen Einflüssen ab, denn sie läßt sich bei geringeren Konzz. von As_2O_3 mit Pt-Elektroden und nicht mit Cu-Elektroden, die den ersteren gegenüber eine größere Überspannung besitzen, ausführen. Hg-Elektroden mit der höchsten Überspannung sind sogar unwirksam. Es ist z. B. möglich, Arsenate oder Arsenite hierdurch zu As, nicht aber zu AsH_3 zu red. Vff. verwenden bei ihren Versuchen folgenden App.: Der Kathodenraum bestand aus einem Glascylinder, der unten mit Pergamentpapier verschlossen war, oben mit einem Gummistopfen abschloß, durch welchen die Elektrode und ein Trichter zur Einführung der Fl., sowie ein Thermometer, das in den Trichter eingepaßt ist, eingeführt sind. Das entwickelte Gas passierte ein Trockenrohr mit Watte, $CaCl_2$ und Bleiacetatpapier und gelangte dann in das Marsh-Rohr. Die Anode bestand aus Pt, die Kathode aus dem zu prüfenden Metall (Pt, Cu, Fe, Pb, Zn, Hg), der Elektrolyt war 10%ige H_2SO_4, die Stromstärke betrug 5 bis 6 Amp. Die Temperatur im Kathodenraum betrug 0 bis 5° bzw. 97°. Die Versuche wurden ferner auch mit Pt-Kathoden unter Zusatz verschiedener Salzlsgg. ($CuSO_4$, $FeSO_4$, Pb-Acetat, $ZnSO_4$, $HgCl_2$, $NiSO_2$) ausgeführt. Für den Nachweis geringer As-Mengen erwiesen sich Pb-Elektroden am geeignetsten. Zum Schluß wird die Konstruktion eines solchen App. mit Pb-Elektroden, den Vff. bei einer großen Reihe von Versuchen erprobt haben, ausführlich beschrieben. *Tr.*

[1]) Chem. Soc. J. 85, 1018—1028.

S. R. Trotman. Die elektrolytische Bestimmung von Arsen [1]). — Schon im Juli 1902 hat der Vf. in Brewers Journal einen App. zur elektrolytischen Bestimmung von *Arsen* nach dem modifizierten Verfahren von Bloxam [2]) beschrieben. Die „Commission on Arsenic in Brewing Materials“ hat nun später [3]) einen App. angenommen, der dem des Vfs. fast identisch ist und sich von diesem nur durch die Ersetzung der Kautschukverbb. durch solche aus Glas und des einfachen Pergamentdiaphragmapapiers durch eine poröse Zelle unterscheidet. Diese Änderungen sind nach Ansicht des Vfs. keine Verbesserungen, da der App. dadurch schwieriger zu handhaben, teurer und weniger empfindlich wird. Während es mit dem alten App. gelingt, noch 0,000 000 2 g As_2O_3 nachzuweisen, können mit dem neuen nur noch 0,000 002 g mit Sicherheit nachgewiesen werden, was durch den Absorptionskoëffizienten der Zelle verursacht wird. *Tl.*

N. G. Blattner und J. Brasseur. Über eine einfache Methode zur quantitativen Bestimmung von Arsen in Schwefelsäure und Salzsäure [4]). — Die von den Vffn. benutzte quantitative Methode gründet sich auf folgende Umsetzungen: $As_2O_3 + 6\,HCl + 6\,KJ = 2\,AsJ_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O$ und $As_2O_5 + 10\,HCl + 10\,KJ = 2\,AsJ_5 + 10\,KCl + 5\,H_2O$, sowie $AsJ_5 = AsJ_3 + J_2$. Um das AsJ_3 von den Säuren zu trennen, wird filtriert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß starke HCl und H_2SO_4 bis zu 48°, selbst 50° Bé Watte nicht verändern, während dies mit einer Säure von 52° Bé eintritt. Das gefällte AsJ_3 setzt sich dann mit W. um: $2\,AsJ_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,HJ$. Die As_2O_3 wird mittels $NaHCO_3$ in Natriumarsenat übergeführt und letzteres dann mit Jodlsg. titriert. Ggw. von Cl, $FeCl_3$ und Se beeinflussen obige Rk. Der störende Einfluß dieser Stoffe wird jedoch durch Zufügen einiger Tropfen einer stark konz. Lsg. von $SnCl_2$ in HCl von 20 bis 22° Bé aufgehoben. Da $SnCl_2$ das As fällen kann, so muß man bei einem eventuellen Zusatz von $SnCl_2$ sofort nach dem Zusatz des letzteren die Fällung des As mit JK-Lsg. vornehmen. Um in HCl das As zu bestimmen, muß man, falls die HCl weniger als 20 bis 22° Bé hat, durch Zufügen reiner H_2SO_4 von 48° Bé die Säure auf 20 bis 25° Bé bringen, da AsJ_3 in verd. Säure löslich ist. Man gibt dann 30%ige JK-Lsg. zu, filtriert nach einer Minute durch Verbandwatte oder Glaswolle, löst das vorher noch mit JK-haltiger HCl gewaschene AsJ_3 in W., übersättigt mit $NaHCO_3$ und titriert in bekannter Weise. Bei der Bestimmung von As in H_2SO_4 fügt man zu 25 ccm H_2SO_4 (45° Bé) 25 ccm reine HCl, dann die JK-Lsg. und verfährt wie oben. Enthält die zu prüfende Säure mehr als 0,2 Proz. As, so nimmt man ein kleineres Vol. und verdünnt mit HCl. *Tr.*

H. Nissenson und A. Mittasch. Volumetrische Bestimmung von Arsen und Antimon in Nickelspeise [5]). — Das Prinzip dieses Verfahrens besteht darin, daß man sowohl *Arsen* wie *Antimon* in dreiwertigem Zustande löst und durch Titration mit Kaliumbromat beide Stoffe in die höhere Oxydationsstufe überführt. As kann dann als Magnesium-

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 177—179. — [2]) Quart. J. of the chem. Soc. **13**, 12, 338. — [3]) Vgl. Thorpe, Chem. Soc. J. **83**, 974; JB. f. 1903, S. 413. — [4]) Chemikerzeit. **28**, 211. — [5]) Daselbst, S. 184—186.

ammoniumarsenat abgeschieden werden, und läßt sich nunmehr As im Niederschlage und Sb im Filtrate titrimetrisch ermitteln. Bei Nickelspeise werden 0,5 g mit 8 ccm konz. H_2SO_4 bei 300 bis 400° im Sandbade digeriert, bis die feste Masse vollkommen weiß oder gelblichweiß geworden ist; dann erhitzt man nach Zugabe von W. zum Sieden, leitet, ohne vorher zu filtrieren, H_2S ein, filtriert den Sulfidniederschlag von As, Sb und Cu ab, wäscht ihn aus, spült die Sulfide in dasselbe Gefäß zurück und bringt sie durch Erhitzen mit 7 ccm konz. H_2SO_4 in Lsg. Nach einigen Stunden tritt Lsg. ein, man verdünnt mit W. und titriert mit $^1/_{10}$ n-BrO_3K unter Anwendung von Indigo als Indikator. Hierdurch erfährt man die Summe von As und Sb. Zur titrierten Lsg. gibt man dann noch etwas $KBrO_3$, dampft einen Teil der Fl. ab, fügt nach dem Erkalten Weinsäure hinzu, übersättigt mit NH_3, fällt mit Mg-Mischung, filtriert nach mehrstündigem Stehen und wäscht mit NH_3-haltigem W. Das eingeengte Filtrat säuert man mit H_2SO_4 an, fällt durch H_2S das Sb, löst wie oben in konz. H_2SO_4 und titriert Sb mit $KBrO_3$. Das As wird aus der Differenz bestimmt. Weitere Versuche der Vff. zeigen, daß As und Sb sowohl einzeln, wie zusammen mittels $KBrO_3$ mit hinreichender Genauigkeit sich bestimmen lassen. Bei Sb ist allerdings eine kleine Korrektur des gefundenen Wertes vorzunehmen. Man kann Sb auch elektrolytisch bestimmen, nachdem man vorher As + Sb titrimetrisch bestimmt hat, oder auch erst den Gesamtgehalt an As + Sb titrimetrisch feststellen, dann in einer zweiten Probe As mit Bromsalzsäure vertreiben und das zurückbleibende Sb ermitteln. *Tr.*

John Köhler. Arsenuntersuchungen [1]). — I. *Quantitative Bestimmungsmethode für geringe Arsenmengen in Tapeten, Zeug usw.* Organische Stoffe, die bei *Arsen*bestimmungen leicht mit überdestillieren, können die Endtitration stören. Vf. fängt deshalb das Destillat in HNO_3 auf, dampft ein, zerstört mit $KMnO_4$ und H_2SO_4 alles Organische, red. As mittels SO_2 und titriert nach dem Fortdampfen der überschüssigen SO_2 das As mit $^1/_{500}$ n-Jodlsg. Die Reduktion erfolgt in Ggw. von etwas H_2SO_4 bei 60 bis 70° und wird zweimal ausgeführt. Nach dem Fortdampfen neutralisiert man mit Bicarbonat. Statt der HNO_3 kann man sich beim Auffangen des Dest. auch einer $KMnO_4$-Lsg. oder einer 3 %igen H_2O_2-Lsg. bedienen. Im letzteren Falle ist auf das sorgfältige Entfernen des H_2O_2 zu achten. In der Wolle scheint As nicht, wie von Abenius angenommen wurde, gebunden zu sein, da man durch geeignete Behandlung 83 Proz. entziehen kann. — II. *Kritische Untersuchung der in Schweden geltenden Arsenbestimmungsmethode in Tapeten, Zeug usw.* Mit Sodacyankalium hergestellte As-Spiegel zeigen nach Vf. nie den ganzen As-Gehalt der Probe. Der Verlust kann 40 bis 80 Proz. ausmachen und hängt von der angewandten Menge der Probe, der Reduktionsmethode und der Verb.-Form des As ab. Nach Marsh erzielt man wesentlich bessere Resultate, doch hält es Vf. für richtiger, den As-Gehalt nicht durch Vergleich mit bekannten Spiegeln zu schätzen, sondern das As zu lösen und dann nach seiner Methode zu bestimmen. *Tr.*

[1]) Arkiv för Kemi, Miner. och Geologi. K. Sv. Westk. Akad. 1, 167—184; Ref. Chem. Centr. 75, II, 63.

J. C. Berntrop. Beitrag zum Nachweis kleiner Arsenmengen [1]). — Zum Nachweis von *Arsen* in Tapeten schneidet man 200 qcm des betreffenden Tapetenpapiers in Streifen, übergießt dieselben mit einem Gemisch von 500 ccm W., 25 ccm HCl und 10 Tropfen Brom. Nach 12 Stdn. wird filtriert, der Rückstand mit W. nachgewaschen und ausgepreßt. Das Filtrat wird mit NH_3 alkalisch gemacht, mit 10 ccm Magnesiamischung und 5 ccm einer kalt gesättigten Natriumphosphatlsg. versetzt und weiter, wie schon früher [2]) angegeben, verfahren. Das Niederschlagen des As als Magnesiumammoniumarseniat liefert ein Mittel, um NH_3 arsenfrei zu erhalten. *Tl.*

Vizern und L. Guillot. Nachweis von Arsen im Rohglycerin der Seifenfabrikation [3]). — Das *Arsen* gelangt durch die zur Absättigung des Alkalis nötige Säure in die Seifenlauge. Die von Vulpius, Flückiger und Siebold herrührende Methode ist selbst nach Vorbehandlung mit Jod für Rohglycerin nicht anwendbar. Wenn man die Nebenbestandteile mit $KMnO_4$ oxydiert, wird das Ergebnis gleichfalls ungenau, hingegen ist die Oxydation mit H_2O_2 sehr zu empfehlen. Die mit dem gleichen Vol. W. verd. Glycerinmenge wird nach Zusatz von H_2O_2 und HCl eine Minute gekocht, nach dem Erkalten gibt man die Fl. in ein Probierrohr, fügt 1 g reines Zn und einige ccm $CuSO_4$ hinzu und prüft auf AsH_3 in bekannter Weise, indem man das Probierrohr mit einem Papier verschließt, das mit einem Tropfen Sublimatlsg. befeuchtet ist. Eine Gelbfärbung der mit $HgCl_2$ befeuchteten Papierstelle gestattet noch den Nachweis von As bei 1 : 100 000. Tritt unter obigen Bedingungen nach 15 Min. keine Gelbfärbung ein, so ist das Rohglycerin als As-frei anzusehen. Das H_2O_2 verwendet Vf. von 10 bis 12 Vol.-Proz. Gehalt. *Tr.*

V. Bordas. Arsennachweis in einigen Nährstoffen [4]). — Krankheitserscheinungen, die von arsenhaltigem Malz herrührten, das beim Dörren mit As-haltigen Verbrennungsprodd. erhalten war, veranlaßten Vf., einige Nährstoffe, die häufig bei Kindern und Kranken Verwendung finden und die zum Teil mit chemischen Prodd., die As enthalten können, hergestellt sind, auf ihren As-Gehalt zu untersuchen. Im Handelsglycerin wurden in 100 g 0,03 bis 0,15 mg As, im pharmazeutischen Glycerin 0,005 bis 0,1 mg, im pharmazeutischen Glycerinphosphat 0,015 bis 0,030 mg, in einem nicht pharmazeutischen Nährpräparat 0,025 mg, in brauner Zichorie 0,25 mg, in heller Zichorie 0,1 bis 0,3 mg, in mit Anthracit geröstetem Malz 0,05 mg gefunden. *Tr.*

Julian L. Baker. Ein zusammenfassender Bericht, Zeugenaussagenprotokoll und Zusätze der Königl. Kommission für Arsenvergiftung [5]). — Anschließend an eine Besprechung der *Arsenvergiftungsepidemie* im Jahre 1900 und ihre vermutete Beziehung zu der Krankheit „Beri-Beri“ erläutert Vf. die verschiedenen Methoden des As-Nachweises in Nahrungsmitteln, sowie die Möglichkeiten, durch welche dieselben mit As verunreinigt werden können, berichtet über die offiziell

---

[1]) Chem. Weekblad **1**, 832—835; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1480. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **41**, 11. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 248—251; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 730. — [4]) Compt. rend. **139**, 234—236. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 159—174.

eingeführte Kontrolle für die Reinheit der Nahrungsmittel und schlägt dafür einige Verbesserungen vor. *Tl.*

Julian L. Baker und W. D. Dick. Die Möglichkeit der Malzverunreinigung durch Arsen, wenn Schwefel während des Darrens verwendet wird [1]). — Der zum Bleichen von Malz auf der Darre oft zugesetzte S kann infolge der reduzierenden Wirkung der entstehenden SO_2 leicht die in dem brennenden Anthracit oder Koks vorhandenen Arseniate zu Arseniten umwandeln, welche sich dann verflüchtigen. Dahingehende Versuche haben diese Vermutung bestätigt und nötigen zu großer Vorsicht in der Auswahl des beim Schwefeln von Malz zu verwendenden Anthracits. *Tl.*

C. Mai. Nachweis von Arsen in der Asche feuerbestatteter Leichen [2]). — Für den Nachweis von *Arsen* in Leichenaschen kommen hauptsächlich die Knochen in Betracht. Gelegentlich einer Untersuchung wurden daher die teilweise noch gut erhaltenen Knochen des Schädeldaches, einiger Gelenkpfannen, eines Wirbels und einer Rippe von etwa anhängenden Fremdkörpern sorgfältigst befreit und jeder Teil für sich in ein grobes Pulver verwandelt. Je 10 bis 20 g der Pulverproben wurden mehrmals mit rauchender HNO_3 zur Trockne gedampft, der Rückstand nach dem Abrauchen mit H_2SO_4 mit siedendem W. behandelt, das Filtrat davon auf ein kleines Vol. eingeengt und im Marshschen App. geprüft; nach 3stündigem Erhitzen konnte so in keiner der Proben As nachgewiesen werden. Im pulverigen Teile des Untersuchungsmaterials konnte dagegen bei gleicher Behandlungsweise As schon nach wenigen Sekunden durch Bildung kräftiger Spiegel erkannt werden. Das so gefundene As braucht nun nicht als Vergiftungsmittel dem Körper zugeführt worden sein, sondern kann aus kleinen Fe-Teilchen der Sargnägel usw. stammen. In solchen Fällen muß man sich nur auf die Untersuchung großer intakter Knochenstücke beschränken, und auch diese gestatten keinen Schluß auf eine stattgefundene As-Vergiftung, wenn die Leiche in einem Zinksarge verbrannt worden ist. Es wäre daher wünschenswert, bei der Feuerbestattung nur Holzsärge ohne jedwelche Metallteile zu verwenden. *Tl.*

C. Hugot. Einwirkung von Ammoniakgas auf das Trichlorid, Tribromid und Trijodid des Arsens [3]). — Da über diese Rk. widersprechende Angaben vorliegen, so hat Vf. dieselben kontrolliert. Er bediente sich zu diesen Versuchen der Methode, die er schon bei früheren Arbeiten beschrieben hat. Trennung und Waschen mit fl. NH_3 geschah wie bei früheren Versuchen. Sättigt man bei — 40 bis — 30° in dem mit $AsCl_3$ beschickten App. das Chlorid mit NH_3-Gas, so erhält man *Arsenamid*, $As(NH_2)_3$, neben NH_4Cl. Das Arsenamid bildet ein grauweißes, amorphes, in fl. NH_3 unlösliches Pulver, das an feuchter Luft nur unter 0°, bei gewöhnlicher Temperatur nur in einer NH_3-Atmosphäre beständig ist. W. zersetzt es, wie folgt: $2\,As(NH_2)_3 + 3\,H_2O = As_2O_3 + 6\,NH_3$. Analog dem $AsCl_3$ verhält sich $AsBr_3$ und AsJ_3. *Arsenimid*, $As_2(NH)_3$, bildet sich aus Arsenamid über 0° unter NH_3-Verlust: $2\,As(NH_2)_3 = As_2(NH)_3 + 3\,NH_3$. Vollendet ist

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 174. — [2]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 617—619. — [3]) Compt. rend. **139**, 54—56.

diese Zers. gegen 60°. Das genannte Imid ist amorph, hellgelb und beständig. Im Vakuum auf 100° erhitzt, wird es nicht zersetzt. W. wandelt es weniger rasch als das Amid in NH_3 und As_2O_3 um. *Arsennitrid*, AsN, erhält man, wenn man das Imid auf 250° erhitzt: $As_2(NH)_3 = 2\,AsN + NH_3$. Das Nitrid ist ein orangerotes Prod., das sich nahe seiner Bildungstemperatur zersetzt. Diese Zers. in As und N geht rasch und vollständig vor sich, während das Amid und Imid nur langsam NH_3 verlieren. *Tr.*

Warren Rufus Smith und Joseph E. Hora. Über die Nichtexistenz von Arsenpentachlorid[1]. — Von Baskerville und Bennett ist ein Prod. beschrieben worden, das annähernd 5 Cl auf 1 As enthält und welches genannte Forscher für $AsCl_5$ hielten. Sie wollen zu diesem Prod. gelangt sein, als sie überschüssiges Chlor in $AsCl_3$ bei — 34° einleiteten und dann die Temperatur bis auf — 30° ansteigen ließen. Vff. haben nun die Erstarrungspunkte von Mischungen von Chlor und $AsCl_3$ untersucht und gefunden, daß es sich in einem derartigen Prod. um nichts anderes als eine Lsg. von Cl_2 in $AsCl_3$ handelt. Die Erstarrungspunkte von Lsgg. von Cl in $AsCl_3$ fallen regelmäßig bis zu einer Lsg., die 9 Cl auf 1 As enthält. Eine Lsg., die 1 Mol. Cl auf 1 Mol. $AsCl_3$ aufweist, beginnt bei — 48° teilweise fest zu werden und enthält auch noch bei — 70° fl. Anteile. Das feste Prod., das aus all den untersuchten Mischungen sich ausschied, schien $AsCl_3$ zu sein. Vff. glauben, daß $AsCl_5$ sich nicht durch Vereinigung der entsprechenden Mengen von $AsCl_3$ und Cl bei niederen Temperaturen unter Atm.-Druck bereiten läßt. Die Erstarrungspunkte von solchen Mischungen, deren Verhältnis von As : Cl von 1 : 3 bis 1 : 9 schwankte, sind in der Arbeit enthalten und auch graphisch dargestellt. *Tr.*

Carmelo Russo. Über die jodometrische Bestimmung von kleinen Mengen von Arsenigsäureanhydrid[2]. — Vf. hat zu den *Arsen*bestimmungen den App. von Bloxam benutzt, bei dem durch elektrolytisch entwickelten H das As in AsH_3 übergeführt wird. Anstatt H_2SO_4 verwendet Vf. $KHSO_4$ bzw. $NaHSO_4$ als Elektrolyt, die besonders leicht As-frei zu erhalten sind. Der App. von Bloxam ist auch noch insofern modifiziert, als der elektrische Widerstand vermindert ist. Vf. hat gefunden, daß bei 1 bis 2,5 mg As_2O_3 die Reduktion nach 20 Std. vollendet ist, wenn das Vol. der Fl. 25 ccm nicht überschreitet. Es werden dann vom Vf. die verschiedenen vorgeschlagenen volumetrischen Methoden zur Bestimmung geringer As-Mengen besprochen, indem er hierbei besonders die von Houzeau empfohlene Bestimmung des As bzw. Sb mittels $AgNO_3$ berücksichtigt, nach welcher auch unter Aufstellung von entsprechenden Gleichungen As und Sb in Gemischen sich ermitteln lassen. Vf. wählt nun zur Bestimmung des AsH_3 Jod. Im trockenen Zustande setzt sich letzteres mit AsH_3 zu AsJ_3 um, in alkoh. Jodlsg. tritt Entfärbung ein unter As-Abscheidung: $AsH_3 + 3\,J_2 = 3\,HJ + AsJ_3$; $AsJ_3 + AsH_3 = 3\,HJ + As_2$. 1 Vol. $^1/_{100}$ n-As_2O_3 muß 3 Voll. J-Lsg. erfordern. Das überschüssige Jod titriert Vf. mit Kalium-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 632—635. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 195—200.

arsenit in alkalischer Lsg. zurück in der Annahme, daß AsJ_3 durch Hydrolyse in As_2O_3 übergeht. Als Absorptionsapp. wird ein Geißler-Kali-App. verwendet, welcher mit dem Entw.-App. von Bloxam verbunden ist. *Tr.*

O. Schairer. Über die Bildung von Arsenaten aus arseniger Säure und Metallsuperoxyden [1]). — Die Versuche des Vfs. zeigen, daß man auf diesem Wege Natriumorthoarsenat bequem darstellen kann. In nicht völlig reinem Zustande erhält man so die Orthoarsenate von Pb und Ba. Wird zu einer kalt gesättigten Lsg. von arseniger Säure unter Eiskühlung allmählich Na_2O_2 im Überschuß zugegeben, durch Erwärmen der Lsg. das abgeschiedene Natriumsuperoxydhydrat zersetzt und die filtrierte Lsg. auf das halbe Vol. eingedampft, so erhält man wasserhelle, säulenförmige Kristalle von *Natriumorthoarsenat*, $Na_3AsO_4 . 12H_2O$. Um *Bleiorthoarsenat*, $Pb_3As_2O_8$ (gelblichweiße, kristallisierte Masse), zu bereiten, erhitzt man ein trockenes Gemisch von As_2O_3 und PbO_2 im bedeckten Tiegel zum Glühen und entfernt As_2O_3 durch Auskochen mit W. Das *Baryumorthoarsenat*, $Ba_3As_2O_8$, wird analog der Pb-Verb. gewonnen. Dasselbe bildet ein weißes, unschmelzbares Pulver. Analoge Versuche mit den Superoxyden von Mn, Ca, Sr gaben keine konstant zusammengesetzte Prodd. *Tr.*

Leroy Wiley Mc Cay und William Foster jr. Über die Trisulfoxyarsensäure [2]). — Vff. ließen MgO auf in W. suspendiertes As_2S_5 (frisch bereitet) einwirken, entfernten mit NaOH das gelöste Mg und isolierten das *tertiäre Natriumsalz der Trisulfoxyarsensäure*, $Na_3AsOS_3 + 11H_2O$, indem sie A. zu dieser in obiger Weise bereiteten und abgekühlten Lsg. setzten, worauf bei starker Kälte das Salz sich allmählich abschied. Man gewinnt so federartige Kristalle, die in Berührung mit der Fl. in farnkrautähnliche Formen übergehen. Man kann das Salz aus 50 %igem A. umkristallisieren. Eine wäss. Lsg. des Salzes scheidet beim Stehen oder Erhitzen mit einigen Tropfen von Weinlands Reagens (Lsg. von Brechweinstein und Seignettesalz in W.) Schwefelantimon aus. Eine mit HCl stark angesäuerte Lsg. des Salzes gibt nach starkem Schütteln und sofortigem Filtrieren ein klares Filtrat. Mit $BaCl_2$ scheint Baryumtrisulfoxyarsenat zu entstehen. *Tr.*

Leroy W. Mc. Cay und William Foster. Über die Trisulfoxyarsensäure [3]). — Der erste Teil dieser Arbeit ist im wesentlichen identisch mit den an anderer Stelle [4]) über diese Verb. gemachten Angaben. Es handelt sich auch hier zunächst um die Einw. von MgO auf in W. suspendiertes, frisch gefälltes As_2S_5, welche die Bildung von Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Trisulfoxyarsenat zur Folge hat. Als Hauptprod. entsteht die letztgenannte Verb., die in das tertiäre kristallinische Natriumtrisulfoxyarsenat, $Na_3AsOS_3 + 11H_2O$, übergeführt wurde. Dieses Salz ist im Lichte und bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig. Die Spaltungsprodd. sind vermutlich Sulfarsenat und Disulfoxyarsenat. Im dicht verschlossenen Röhrchen und im Eisschrank hält sich das Salz wochenlang. Wird eine Lsg. dieses Salzes mit $SrCl_2$ und A. versetzt, so scheidet sich beim Kühlen ein weißer

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 15. — [2]) Ber. **37**, 573—574; Amer. Chem. Soc. J. **26**, 306—308. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 452—473. — [4]) Ber. **37**, 573.

kristallinischer Niederschlag von *Natriumstrontiumtrisulfoxyarsenat*, $NaSrAsOS_3 + 10 H_2O$, ab. Das Salz ist l. in W., unbeständig und färbt sich mit der Zeit gelb. Ein gleichfalls unbeständiges Salz, das *Calciumtrisulfoxyarsenat*, $Ca_3(AsOS_3)_2 + 20 H_2O$, gewinnt man in weißen, nadelförmigen Büscheln, wenn man die Lsg. des Na-Salzes mit $CaCl_2$ und A. versetzt. Wechselwirkung von Na-Salz bzw. NaSr-Salz mit $BaCl_2$ führt zu einem weißen, kristallinischen Niederschlag, der *Verb.* $Ba_7Na_2As_6O_7S_{14} + 12 H_2O$. Diese Verb. ist sehr beständig und schwer l. in W. Setzt man das Mg-Salz der Trisulfoxyarsensäure mit KOH um, so scheidet A. aus dem Filtrat ein gelbes Öl ab, das erst nach längerem Stehen bei — 20° kristallinisch wird. Das *Kaliumtrisulfoxyarsenat*, $K_3AsOS_3 + 7 H_2O$, ist schwach gelb gefärbt und unbeständig. $BaCl_2$ gibt mit Lsg. von K-Salz kleine, dicke, ziemlich beständige, strohgelbe Kristalle von *Kaliumbaryumtrisulfoxyarsenat*, $KBaAsOS_3 + 7 H_2O$. Läßt man Lsgg. schwacher Basen oder verd. Lsgg. starker Basen auf überschüssiges As_2S_5 einwirken, so bilden sich wesentliche Mengen von Trisulfoxyarsensäure. Ob bei Einw. von Alkalien große oder kleine Mengen dieser Säure entstehen, scheint von der Konz. des OH-Ions abzuhängen. Bei geringer Konz. entsteht vorwiegend Trisulfoxyarsenat; ist sie groß, so bilden sich Sulfarsenat, Monosulfoxyarsenat und Disulfoxyarsenat. *Ir.*

N. C. Cookson, Newcastle, England. Verfahren zur Abscheidung des Antimons aus Schwefelantimon durch metallisches Eisen. [D. R.-P. Nr. 148894][1]). — Nach dem neuen Verfahren wird nicht, wie bisher, das Schwefelantimon mit dem Fe verschmolzen, sondern Schwefelantimon mit dem metallischen Fe werden in einem Bade schmelzflüssigen FeS aufeinander einwirken gelassen. Ein derartiges FeS-Bad dient als Wärmespeicher und bedeckt das eingetauchte Antimonerz, so daß die gewöhnlich stattfindende Oxydation und Verflüchtigung verringert wird, während die Hitze des Bades auf das Erz einwirkt und den Umwandlungsvorgang hervorruft. *Bsch.*

Francis Eyre Co., New York. Verfahren zur Herstellung von Antimonfriktionsmetallen aus Kupfer, Zinn, Blei und Antimon unter Zusatz von Eisen. [D. R.-P. Nr. 148929][2]). — Durch Versuche soll sich ergeben haben, daß der Zusatz des Fe zu Legierungen aus Pb, Sb, Sn und Cu am besten in Form gleicher Teile Guß- und Schmiedeeisen erfolgt. In jedem Falle wird das Schmiedeeisen in kleine Stücke zerschnitten, um es im geschmolzenen Cu und Gußeisen schnell aufzulösen. Zu dieser Mischung werden, nachdem sie gut gerührt worden ist, der Reihe nach Sn, Pb und Sb, die in besonderen Schmelztiegeln geschmolzen werden, zugefügt und durch Umrühren Mischung herbeigeführt. Es wird empfohlen, für Lagermetall zu verwenden: 3,0 Cu, 0,5 Gußeisen, 0,5 Schmiedeeisen, 6,0 Sn, 75,0 Pb, 15,0 Sb; zum Bekleiden der Arbeitsflächen von Ventilen od. dgl. 8,0 Cu, 0,5 Gußeisen, 0,5 Schmiedeeisen, 19,0 Sn, 60,0 Pb, 12,0 Sb. *Bsch.*

Ernst Cohen und W. E. Ringer. Physikalisch chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon[3]). (Erste Mitteilung.) — Gore

---

[1]) Patentbl. **25**, 369. — [2]) Daselbst, S. 441. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 1—28.

erhielt 1855 bei der Elektrolyse von $SbCl_3$-Lsg. ein amorphes, stark silberglänzendes *Antimon*, das beim Ritzen oder Erwärmen unter Ausstoßung weißer Nebel explodierte. Vff. haben ein eingehendes Studium dieser Modifikation aufgenommen. Es wurde eine HCl-haltige Antimonchlorürlsg. in der Weise elektrolysiert, daß eine Sb-Stange als Anode, ein Platindraht als Kathode verwandt wurde. Der Elektrolyt wurde mittels einer Rührvorrichtung in steter Bewegung gehalten. Das explosive Antimon enthält stets kleine Mengen $SbCl_3$, die nach der in geeigneter Weise vorgenommenen Explosion mit Alkohol-Äther ausgelaugt wurden, während das Antimon gelöst und elektrolytisch bestimmt wurde. Die Menge $SbCl_3$ betrug gegen 2 Proz. Es konnte zunächst nachgewiesen werden, daß das Antimonchlorür nicht mechanisch eingeschlossen ist, indem das bei tiefer Temperatur ohne Explosion pulverisierbare Metall mit Alkohol-Äther ausgelaugt wurde, wobei keine Spur Sb in Lsg. ging. Dagegen kann das Antimon Spuren von W., Salzsäure und dem Elektrolyten hinzugesetzte Stoffe, wie Schwefelsäure oder Chlorammonium, aufnehmen. Bezüglich der Einw. verschiedener Faktoren auf die Zus. des explosiven Antimons ergab sich, daß diese unabhängig von der Konz. der Salzsäure ist. Ebensowenig ist die Stromstärke von Einfluß, dagegen bedingt eine Erhöhung der Stromdichte eine, wenn auch nur geringe Verminderung des $SbCl_3$-Gehaltes. Versuche über den Einfluß der $SbCl_3$-Konz. auf das Reaktionsprodukt ergaben innerhalb 3 bis 86 Proz. $SbCl_3$ stets Gehalt an $SbCl_3$. Bei den aus sehr verd. Lsg. abgeschiedenen Proben fehlt der Metallglanz, auch sind sie nicht explosiv. Jedoch enthalten auch sie $SbCl_3$, das nicht mechanisch eingeschlossen ist. Betreffs des Einflusses der Temperatur ergab sich, daß nur bis etwa 30° explosives Antimon resultierte, bei höherer Temperatur zeigten die Niederschläge keinen metallischen Glanz und keine Explosivität. *W. H.*

Ernst Cohen, E. Collins und Th. Strengers. Physikalisch-chemische Studien am sogenannten explosiven Antimon[1]). (Zweite Mitteilung.) — Die Versuche bilden die Fortsetzung der früheren[2]) und erstrecken sich auf die Abscheidung des *Antimons* aus Lsgg. der Sb-Halogene verschiedener Konz. durch den elektrischen Strom unter besonderer Beachtung der vollkommensten Reinheit sämtlicher Materialien. Am eingehendsten wurden schwach angesäuerte Lsgg. von $SbCl_3$ mit Konz.-Schwankungen von 2,3 bis 83,3 Gewichtsproz. untersucht, wobei die Stromstärken anfangs nur auf wenige Hundertstel Amp. eingestellt werden durften und später, wenn ein Sb-Überzug entstanden war, bis auf 0,3 Amp. erhöht wurden. Nicht in Übereinstimmung mit den früheren zeigen die neuen Versuche ein Ansteigen der Atomgewichtswerte des Sb für steigenden $SbCl_3$-Gehalt der Lsgg. und führen im ganzen zu einem etwa um eine Einheit höheren Atomgewicht, so daß aus einer 2- bis 3%igen Lsg. der Wert 120,85 und aus einer 83,3%igen ein solcher von 121,88 gefunden wurde. — Ähnliches Verhalten zeigen Lsgg. von $SbBr_3$, nur ist das abgeschiedene Sb hier weniger explosiv, von SbJ_3, aus welchen abgeschiedenes Sb nur beim Erhitzen und nicht

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **50**, 291—308. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat.

beim Kratzen explodiert, und von SbF_3, welche ein nichtexplosives Sb abscheiden; aber auch hier steigt das Äquivalentgewicht mit steigender Konz. der Lsg. Diese auffällige Tatsache hängt also nicht mit der Explosivität des abgeschiedenen Sb zusammen, und die beschriebenen Abweichungen vom Faradayschen Gesetz führen die Vff. auf das Vorhandensein zweiwertiger Antimonionen zurück. *Tl.*

A. Gutbier und G. Brunner. Vergleichende Untersuchungen über die gewichtsanalytische Bestimmung des Antimons als Trisulfid und als Tetroxyd[1]). — Da die im Titel genannten Methoden von O. Petriccioli und Max Reuter eine sehr abfällige Kritik erfahren haben, so haben Vff. die beiden Methoden auf das sorgfältigste geprüft und kommen hierbei zu folgendem Schlusse: Die Bestimmung des Sb als Sb_2S_3 ist leicht, bequem und mit einfachen Hilfsmitteln auszuführen und liefert, wie entsprechende Versuche zeigen, auch dem ungeübten Analytiker vorzügliche Resultate. Ebenso gute Ergebnisse erzielt man mit der Bunsenschen Methode, bei der Sb als Sb_2O_4 zur Wägung gebracht wird, wenn man nach der Vorschrift von O. Brunck arbeitet. Vffn. ist das absprechende Urteil der oben genannten Autoren nicht verständlich. *Tr.*

Arthur Fischer. Über die elektrolytische Bestimmung und Trennung von Antimon und Zinn aus ihren Sulfosalzlösungen nebst einem Anhange über die Trisulfidmethode des Antimons[2]). — Die Resultate der umfangreichen Untersuchungen faßt der Vf. folgendermaßen zusammen: 1. Die elektrolytische Reduktion von Sn gelingt sehr leicht aus der Lsg. des Zinnammoniumsulfosalzes unter Anwendung einer zuvor verzinnten Pt-Kathode bei Zusatz von Na-Sulfit zum Schwefelammonium und ergibt alsdann genaue Resultate. Es empfiehlt sich hierbei die Anwendung einer Pt-Ir-Anode. — 2. *Antimon* läßt sich sowohl aus dem Sulfantimonit wie aus dem Sulfantimoniat in Na_2S-Lsg. unter Zusatz von KCN als reines Metall quantitativ abscheiden. Die Ggw. von Polysulfiden vor der Elektrolyse ist ohne Belang. Eine Pt-Ir-Anode ist auch hier einer Pt-Anode vorzuziehen. — 3. Das elektrochemische Äq. des Sb in Sulfantimonit ist Sb/3, in Sulfantimoniat Sb/5. Fünfwertigkeit des Sb begünstigt die Umkehr der Rk., während Dreiwertigkeit sie hinausschiebt. — 4. Die Trennung von Sb und Sn gelingt aus Na_2S-Lsg. bei Zusatz von KCN sowohl für 3wertiges wie 5wertiges Sb. Die Lsg. muß mit Na_2S bei 30° gesättigt sein und 2 bis 4 g freies NaOH enthalten. Die Temperatur darf 30°, die Spannung 1,1 Volt nicht überschreiten. — 5. Ohne KCN-Zusatz läßt sich nur 3wertiges Sb und Sn in exakter Weise elektrolytisch trennen. Der Elektrolyt muß alsdann mit Na_2S bei 50° gesättigt sein. Die Spannung darf 0,9 Volt nicht überschreiten. — 6. Natriumsulfhydratlsg. ist zur Trennung nicht geeignet, da die Potentiale von Sb und Sn gegen diese Lsg. sich nur um ein geringes unterscheiden. — 7. Der von Classen vorgeschlagene Zusatz von NaOH bei der Trennung ist unbedingt erforderlich und bezweckt, die Hydrolyse des nicht hydratisierten Na_2S auf ein Minimum herabzusetzen. — 8. Die Trisulfidmethode des Sb ergibt

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1137—1143. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 363—417; vgl. auch JB. f. 1903, S. 421.

niedrigere Resultate als die Elektrolyse, da das dabei erhaltene Antimonsulfid nicht der Formel entspricht. *Tl.*

Alfred Stock und Oskar Guttmann. Über den Antimonwasserstoff und das gelbe Antimon[1]). — Reiner *Antimonwasserstoff* hat eine Dichte von 4,360, bezogen auf Luft; der Wert ist um 2,95 Proz. höher als für normalen Antimonwasserstoff berechnet. Die D. des fl. Antimonwasserstoffs bei — 25° ist 2,26. 1 Vol. Gas löst sich in 5 Vol. W., größer ist die Löslichkeit in A., Ä. und Bzl., das beste Lösungsmittel ist CS_2; von ihm löst 1 Vol. 250 Vol. Gas bei 0°. Antimonwasserstoff zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Antimon und Wasserstoff, bisweilen explosionsartig, Feuchtigkeit beschleunigt die Zers., Sauerstoff wird red., ebenso Stickoxyde. Außer noch sehr vielen anderen chemischen Rkk. wird die physiologische Wirkung des Gases experimentell untersucht mit dem Ergebnis, daß der Antimonwasserstoff ein recht heftiges Gift darstellt. Wie vom Arsen, existiert auch eine zweite gelbe Modifikation vom *Antimon;* man erhält sie, wenn man in fl. Antimonwasserstoff bei — 90° Luft oder Sauerstoff einleitet. Schon nach kurzer Zeit schwärzt sich dieses gelbe Antimon, in dem das vollständige Analogon des gelben Phosphors und Arsens vorzuliegen scheint. Es löst sich auch in CS_2. Wahrscheinlich sind auch beim Antimon im ganzen 3 Modifikationen zu unterscheiden. *H. R.*

Alfred Stock. Notiz betreffend die Zersetzung des Antimonwasserstoffs[2]). — Entgegnung auf die Bemerkungen von Bodenstein[3]); vgl. ferner Stock und Guttmann[4]) und Bodenstein[5]). *Tl.*

Eduard Jordis. Über Salze des Antimons mit organischen Säuren[6]). — Vf. behandelt vom Standpunkte der Ionentheorie die Unbeständigkeit der Stibiosalze in wäss. Lsg., indem er diese mit den Sb-Salzen der Weinsäure, die durch W. weit weniger als andere zersetzt werden, vergleicht. *Tr.*

Eduard Jordis und Wilhelm Meyer. Über Salze des Antimons mit organischen Säuren. II[7]). — Um die in ihrer ersten Abhandlung entwickelten Anschauungen über die Stibiosalze zu prüfen, haben Vff. das Verhalten von Sb_2O_3 gegen Säuren, Alkohole, Aldehyde usw. untersucht. Von Fettsäuren wurden bei dieser Prüfung Ameisensäure, Essigsäure nebst Anhydrid, Mono-, Di- und Trichloressigsäure, Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Glycolsäure, Milchsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoësäure, Salicylsäure, p-Nitrosalicylsäure, Gallussäure, Tannin berücksichtigt. Die Schlußfolgerungen, welche von den Vffn. aus diesem Versuchsmaterial gezogen werden, sind die folgenden: Die Rkk., die zum Brechweinstein führen, sind allgemeiner Art und nicht bloß auf Weinsäure oder Oxysäuren beschränkt. Hierdurch büßt die Sonderstellung, welche die Stibiosalze den Oxysäuren gegenüber einnehmen, ihre Berechtigung ein. Auch dem Stibiochlorid entsprechende Salze sind mit beliebigen Säuren denkbar, mit zahlreichen

[1]) Ber. 37, 885—900; vgl. auch diesen JB., S. 326. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. 50, 111—112. — [3]) Daselbst, S. 41. — [4]) Ber. 37, 901, 1957; dieser JB., S. 327. — [5]) Ber. 37, 1361; dieser JB., S. 327. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 41—45. — [7]) Daselbst, S. 169—175, 204—208, 236—238.

auch schon bekannt. Sie werden voraussichtlich ähnliche Rkk. wie das Chlorid mit W. zeigen. Nicht durch ihre Darstellbarkeit, sondern nur durch ihr Verhalten in wäss. Lsg. unterscheiden sich die Stibiosalze der Oxysäuren von denen der anderen, und dieses Verhalten ist in der geringeren Bildung von Ionen begründet. Dies muß mit der Konstitution der Brechweinsteine in Beziehung stehen, von denen man weiß, daß sie höher mol. sind. Bei Kaliumantimonglycolat haben Vff. eine Polymerisierung durch die Gefriermethode festgestellt. Die allgemeinen Gesetze über Salzlsgg. und die bekannten individuellen Eigenschaften der Oxysäuren im Verein mit den bekannten Abstufungen, welche die Stellung der (OH)-Gruppe usw. bewirkt, genügen, die Erscheinungen darzustellen. Sb-Salze werden Pb-, Bi- und anderen Salzen ganz gleichwertig. Die Oxydation in konz. Lsgg. spricht dafür, daß auch eine entsprechende Salzreihe vom 5wertigen Sb sich ableiten läßt. Die Erscheinung des Titerrückgangs in warmen Lsgg. ist auf Oxydation von Sb^{III} zu Sb^{V} zurückzuführen. *Tr.*

Eduard Jordis. Über Salze des Antimons mit organischen Säuren. III [1]). — Es handelt sich in dieser Mitteilung lediglich um eine Antwort an die Herren Moritz und Schneider bezüglich der Prioritätsansprüche in einer Patentangelegenheit. *Tr.*

B. Moritz. Über Antimondoppellaktate [2]). — Nach einer geschichtlichen Einleitung, in der sich Vf. an Hand der in Betracht kommenden Patente mit einer Abhandlung von E. Jordis [3]) auseinandersetzt, kommt er auf die Theorie der komplexen Lsgg. zu sprechen und vergleicht die Auflösung des Goldes in Cyankalium, deren Bedingungen von Bodländer [4]) näher studiert sind, mit der des Antimons in Säuren. Um erhebliche Mengen Antimon zu lösen, muß Sauerstoff (oder ein anderes Oxydationsmittel) zugegen sein, und die Säure muß die Gruppe $-C\!<^{OH}_{COOH}$ besitzen, die die $Sb^{\cdots}$-Ionen in Komplexe einschließt. In Übereinstimmung mit der von Nernst kürzlich entwickelten Reaktionskinetik heterogener Systeme findet er, daß die Auflösung von Antimon in Säuren mit jener Gruppe unter sonst gleichen Verhältnissen nur vom Partialdruck des Sauerstoffs abhängig, dagegen von der Natur der Säuren unabhängig ist. *Fu.*

Guinchant und Chrétien. Allotrope Zustände des Schwefelantimons. Bildungswärmen [5]). — Ein lilafarbenes *Schwefelantimon* erhielten Vff., das vermutlich mit dem von Rose beschriebenen Prod. identisch ist, indem sie die Dämpfe von Sb_2S_3 stark abkühlten. Zu diesem Zwecke wurde synthetisches Sb_2S_3 in einem Schiffchen im Porzellanrohre in N-atm. erhitzt und der Dampf von Sb_2S_3 auf einem Kühlrohre, das dicht bis an das Schiffchen reichte, verdichtet. 850° ist die beste Temperatur, auf die man erhitzt, wenn man eine gute Ausbeute erhalten will. Unter dem Mikroskop läßt sich das rote von dem lila Sb_2S_3 unterscheiden. Letzteres bildet sphärische, granatrot durchscheinende Gebilde. Gefälltes lilafarbenes Sulfid geht in schwarzes Sb_2S_3

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 330—334. — [2]) Daselbst, S. 1143—1148. — [3]) Daselbst, S. 330—334; vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Ber. **36**, 3944; JB. f. 1903, S. 247. — [5]) Compt. rend. **139**, 51—54.

über, wenn man es trocken auf 220° oder in Ggw. verd. HCl auf 100° erhitzt. Die Dichten für rotes gefälltes, lilafarben kondensiertes, geschmolzenes schwarzes und synthetisches schwarzes Sb_2S_3 sind, bei 0° bestimmt, 4,12, 4,278, 4,652 und 4,659. Vff. haben dann die Umwandlungswärmen für die verschiedenen allotropen Modifikationen bestimmt, wenn dieselben in die stabile Form übergehen. Hieraus leiten sich die Bildungswärmen für 1 Mol oder 336 g unter Annahme des von Berthelot für feuchtes Sb_2S_3 bestimmten Wertes + 34,0 Cal. ab: $Sb_2 + S_3$ (okt.) = Sb_2S_3 (trocken gefällt) + 32,6 Cal.; $Sb_2 + S_3$ (okt.) = Sb_2S_3 (lila) + 33,9 Cal. und $Sb_2 + S_3$ (okt.) = Sb_2S_3 (schwarz) + 38,2 Cal. *Tr.*

Berthelot. Über die Umwandlungswärme des schwarzen kristallisierten Antimonsulfids in orangerotes gefälltes Sulfid[1]). — Bezugnehmend auf die Arbeit von Guinchant und Chrétien teilt Vf. mit, daß er bei seinen früheren Versuchen von kristallisiertem, schwarzem *Antimontrisulfid* ausging, dessen Lsg. in verd. Na_2S für das Äquivalentgewicht + 10,6 Cal. ergab, was für das jetzt übliche doppelte Mol.-Gew. + 21,2 Cal. bei 12° ausmacht. Das schwarze Sulfid hat Vf. nun in orangerotes Sulfid in einem sehr kurzen Versuche verwandelt, indem er es löste und sofort mit HCl wieder ausfällte. Dies führte zu derselben Entwickelungswärme, die andererseits bei der Einw. von HCl auf das Alkalisulfid allein beobachtet wurde, wenn man alle Prodd. bei derselben Konz. und Temperatur verwendet. Hieraus ergibt sich, daß die Umwandlung des schwarzen in das orangerote Sulfid einen sehr geringen bzw. keinen thermischen Effekt gibt. Diese Zahlen schwanken natürlich mit dem Wechsel der Verdünnung und Temperatur. Bei Lsgg., die 9,75 g Na_2S pro Liter enthielten, betrüge bei 12° die Vermehrung 1,9 Cal. pro Äq., d. h. 3,8 Cal. für die übliche Mol.-Formel, wenn man eine 4 mal so konz. Fl. anwenden würde. Die genannten Autoren haben eine 6 mal so starke Fl. angewandt, haben das gefällte mit dem schwarzen Sulfid verglichen, anstatt das eine direkt in das andere zu verwandeln. Sie machen außerdem keine Temperaturangaben, und so lassen sich die Unterschiede in ihren Zahlen erklären. *Tr.*

Guinchant und Chrétien. Bildungswärme von Antimontrisulfiden[2]). — Zu den Bemerkungen, die Berthelot zu der Arbeit der Vff. gemacht hat, erwidern Vff., daß sie die Umwandlungswärme des roten in das schwarze Sb_2S_3 gemessen haben, indem sie beide Varietäten in Na_2S lösten. Diese beiden Rkk. zeigten nur eine geringe Wärmeentw. Sie fanden aber eine Zahl, die von derjenigen, welche Berthelot ermittelt hat, verschieden war, als sie schwarzes Sb_2S_3 in Na_2S lösten, mit HCl die Lsg. zersetzten und andererseits eine Lsg. von Na_2S mit HCl zersetzten. Diese Differenz sei keineswegs auffallend, da die nach beiden Methoden erhaltenen roten Sulfide nicht identisch sein können. Bezüglich der Bildungswärme verweisen sie darauf, daß die von Berthelot berechneten Werte für schwarzes Sb_2S_3 vermuten lassen, daß rotes Sulfid thermisch identisch ist mit demjenigen, welches man aus einer Na_2S-Lsg. mit HCl fällt. Vff. haben ihre Messungen bei 17° ausgeführt. Die Konzz. der Na_2S-Lsg. haben nach Ansicht der Vff. keinen

[1]) Compt. rend. **139**, 97—98. — [2]) Daselbst, S. 288—289.

Einfluß auf die Umwandlungs- und Bildungswärmen, denn dieselben Gewichtsmengen verschiedener Sulfide wurden in demselben Vol. derselben Fl. gelöst. *Tr.*

H. Pélabon. Über die Mischungen von Antimontrisulfid und Antimon [1]). — *Antimontrisulfid* und Sb, die innig gemischt und über den Smp. des Sb erhitzt sind, geben im allgemeinen keine homogene Fl., sondern es bilden sich 2 übereinander geschichtete Fll. Die weniger dichte Fl. besteht aus einer Lsg. von Sb in fl. Sb_2S_3, die dichtere Fl. ist hingegen eine innige Mischung von Sb und Sb_2S_3. Der Versuch zeigt nun, daß die beiden Fll. nicht immer gleichzeitig existieren, und daß man eine homogene Fl. erhält, wenn das Verhältnis der Masse des S in der Mischung zur Gesamtmasse der letzteren niedriger als 0,015 oder höher als 0,25 ist. Dieses Verhältnis bezeichnet Vf. mit R, und er hat für alle Werte von R die Erstarrungspunkte der aus Sb und Sb_2S_3 beim Schmelzen erhaltenen Fll. bestimmt. Reines Sb erstarrte bei 632°, die gesättigte Lsg. des Sb_2S_3 in fl. Sb bei 615°. Die Temperaturen, bei denen reines Sb_2S_3 und eine gesättigte Lsg. von Sb in dieser Verb. erstarrten, liegen bei 555 bzw. 515°. Man kann eine solche bei 515° erstarrende Lsg. nicht, wie es Faraday annahm, für eine Verb. SbS ansehen, da für eine solche $R = 0,21$ sein müßte, während der Versuch $R = 0,25$ ergibt. Diese Versuchsergebnisse sind in Übereinstimmung mit denjenigen, welche Vf. bei Einw. von H_2S auf Sb im geschlossenen Rohre, sowie von H auf Sb_2S_3 erhalten hat. *Tr.*

R. Grein. Reinigung von Stibium sulfuratum aurantiacum [2]). — Vf. schlägt vor, Präparate von Goldschwefel, die infolge ungenügenden Auswaschens bzw. gewisser Zerss. sich nicht als geruchlos erweisen, mit einer Mischung aus 1 Teil Spiritus und 4 Teilen dest. W. so lange zu waschen, bis die saure Rk. verschwunden und das Waschwasser nicht mehr mit $CaSO_4$-Lsg. und $AgNO_3$-Lsg. reagiert. Die Anwendung von A. neben W. bezweckt, daß man eine kompakte Masse erhält. Das Präparat wird nach dem Abpressen unter Licht- und Luftabschluß bei gelinder Wärme getrocknet. *Tr.*

W. Esch und Fritz Balla. Die Bestimmung des freien Schwefels in Goldschwefel für die Gummifabrikation [3]). — Bei dem zum Färben von Gummiwaren verwendeten Goldschwefel muß man die Güte desselben durch jeweilige Vulkanisierungsversuche ermitteln, da die Farbe desselben keinerlei Anhalt für seine Güte bietet und eine Anzahl Goldschwefelsorten mehr oder minder freien S enthalten. Diesen Gehalt an S pflegte man durch Extraktion mittels CS_2 festzustellen, bis von C. O. Weber die Behauptung aufgestellt wurde, daß bei dieser Extraktion Sb_2S_5 mehr oder weniger in S und Sb_2S_3 gespalten würde. Wäre die Behauptung Webers richtig, dann müßte erst recht bei der viel höher gelegenen Vulkanisationstemperatur (135° C und höher) eine Spaltung des Sb_2S_5 eintreten, und man müßte diesen frei werdenden S bei der Vulkanisation mit in Rücksicht ziehen. Als Vff. bei der Extraktion des Goldschwefels mit Aceton arbeiteten, enthielt der gelöste S nach dem Abdunsten des Lösungsmittels Sb_2S_5. Versuche, die mit CS_2

[1]) Compt. rend. **138**, 277—279. — [2]) Pharm. Zeitg. **49**, 126. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 595—596.

angestellt wurden, der durch doppelte Dest. über Bleioxyd, Bleistaub und Hg gereinigt war, zeigten, daß man mit diesem gereinigten CS_2 die besten Resultate erhält und eine nennenswerte Zers. des Sb_2S_5 nicht eintritt. Unreiner CS_2, sowie auch Bzl., das den Goldschwefel bereits merkbar zersetzt, eignen sich nicht als Extraktionsmittel. *Tr.*

Wismut. Vanadin. Niob. Tantal.

C. Reichard. Beiträge zur Kenntnis der Wismutreaktionen [1]). — Vf. hat gefunden, daß man sich zum Nachweis geringer Spuren von *Wismut* mit Vorteil des Brucins bedienen kann. Brucin im Überschuß gibt mit HCl-sauren Bi-Lsgg. eine tiefrote Färbung, die namentlich beim Erwärmen noch zunimmt. HNO_3 gibt dieselbe Rk., doch wird die HNO_3-Bruncinlsg. beim Erwärmen gelb. Die anderen Elemente der H_2S-Gruppe wirken nicht störend, da sie entweder in der Kälte keine Rotfärbung geben, oder beim Erwärmen ihre Farbe ändern. Werden die Vorschriften des Vfs. genau eingehalten, so sind Verwechselungen ausgeschlossen. *Om.*

A. Hollard und L. Bertiaux. Bestimmung des Wismuts durch Elektrolyse [2]). — *Trennung von Bi und Cu.* Aus der ganz schwach H_2SO_4-sauren Lsg. fällt man bei Siedehitze das *Wismut* durch H_3PO_4, löst den Niederschlag in verd. HNO_3 und dampft mit H_2SO_4 ein bis zum Auftreten dichter, weißer Dämpfe, wobei das Phosphat in Pyrophosphat übergeht. Die verd. Lsg. wird 24 Stdn. mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. elektrolysiert. Das abgeschiedene Bi wird mit NH_3 auf Cu geprüft und solches gegebenenfalls kolorimetrisch festgestellt. — *Trennung von Bi und Pb.* Die Nitrate der Metalle werden mit 12 ccm konz. H_2SO_4 (bei 1 g Legierung) bis zum lebhaften Auftreten weißer Dämpfe eingeengt. Nach dem Erkalten wird mit W. auf 300 ccm verd., 35 ccm absoluter A. hinzugesetzt und 48 Stdn. mit einer Stromstärke von 0,1 Amp. elektrolysiert. *Om.*

K. H. Hofmann und K. L. Gonder. Verbindungen von Wismutsalzen mit Thioharnstoff [3]). — Die Absicht der Vff. war, gut kristallisierende Bi-Verbb. herzustellen, die eine Trennung vom Polonium ermöglichen sollten. Als sie eine alkoh. Aufschlämmung von Wismutnitrat zu einer alkoh. Thioharnstofflsg. fügten, trat bereits in der Kälte Umsetzung ein. Beim Verdunsten des alkoh. Filtrates über H_2SO_4 wurden citronengelbe Blättchen erhalten von der Zus. $C_3H_{13}O_7N_8S_3Bi$ $= Bi(CSN_2H_4)_3(NO_3)_2 . OH$. Das Salz ist ll. in wenig W. und in verd. HCl zu einer gelben Fl., die beim Verdünnen farblos wird. NH_3 oder NaOH liefern einen schwach gelb gefärbten Niederschlag, NaCl gibt eine citronengelbe, durch überschüssiges NaCl wieder verschwindende Fällung. Prächtige rot gefärbte prismatische Kristalle von der Zus. $C_4H_{15}O_6N_{10}S_4Bi$ $= Bi(CSN_2H_4)_3(NO_3)_2 . CSN_2H_3$ gewinnt man, wenn man zu einer auf 70° erwärmten Mischung von Bi-Nitrat so viel Thioharnstoff fügt, bis eine klare, dunkelrote Lsg. entsteht. Das Salz löst sich in warmem W. mit gelber Farbe, beim Kochen fällt Bi_2S_3 aus, NaCl gibt

[1]) Chemikerzeit. **28**, 1024—1026. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1131—1133; Compt. rend. **139**, 366—367. — [3]) Ber. **37**, 242—245.

eine gelbe Fällung. Wird Bi-Nitrat in Ggw. von W. mit Thioharnstoff bei 80° zusammengebracht, so liefert das Filtrat beim Verdunsten im Vakuum rot gefärbte Kristalle (triklin) von der Zus. $C_5H_{21}O_7N_{12}S_5Bi = Bi(CSN_2H_4)_5(NO_3)_2.OH$. Dem Bi-Nitrat ähnlich verhält sich das Chlorid. Es wurden mit letzterem die folgenden Salze bereitet. *Verb.* $C_2H_8N_4S_2Cl_3Bi = Bi(CSN_2H_4)_2Cl_3$, kleine Rosetten. *Verb.* $C_3H_{12}N_6S_3Cl_3Bi = Bi(CSN_2H_4)_3Cl_3$, prächtig rot schillernde, monokline Kristalle. Die letztgenannten Verbb. sind in W. sowie A. so gut wie unlöslich, lösen sich aber in verd. HCl mit grünlichgelber Färbung. *Tr.*

O. Hauser und L. Vanino. Über das Wismuttetroxyd[1]. — Bei Einw. von KOH und Cl auf Bi_2O_3 entstehen alkalihaltige Gemische von Bi_2O_4 und Bi_2O_5. Behandelt man ein solches Gemisch in der Hitze mit HNO_3, so kann man, allerdings mit schlechter Ausbeute, reines Bi_2O_4 erhalten. Vff. zeigen nun durch ihre Versuche, daß, wenn man statt Cl und KOH eine alkalische $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. auf Bi_2O_3 einwirken läßt, man die höhere Oxydationsstufe Bi_2O_5 nicht erhält, daß aber trotzdem das Bi_2O_4 alkali- oder wasserhaltig ist. Die Rk. verläuft nach der Gleichung I $Bi_2O_3 + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = Bi_2O_4 + 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O$. Seitens des Oxydationsmittels findet aber auch eine Reduktionswirkung auf das Oxydationsprod. nach der Gleichung II statt. $Bi_2O_4 + 2K_3Fe(CN)_6 + 2KOH = Bi_2O_3 + 2K_4Fe(CN)_6 + H_2O + O_2$. Der Prozeß nach Gleichung I verläuft in der Kälte mit unmerklicher, nach Gleichung II mit meßbarer Geschwindigkeit. In der Siedehitze dagegen verläuft die Rk. praktisch ausschließlich nach Gleichung I, wenn man auf $1Bi_2O_3$ $2K_3Fe(CN)_6$ anwendet. Das bei den Versuchen benutzte Bi_2O_3 war durch Kochen eines Bi-Salzes mit NaOH frisch bereitet. Um aus den kalihaltigen Prodd. Bi_2O_4 zu erhalten, kocht man das Reaktionsprod. so lange mit 10 bis 15 %iger HNO_3, bis die anfangs braunrote Substanz eine orangegelbe Farbe angenommen hat. Ist dieser Punkt erreicht, so unterbricht man die Einw. durch Zufügen von W., beseitigt basisches Nitrat durch Waschen mit kalter HNO_3 und trocknet. Bei Zimmertemperatur getrocknet, entspricht das *Wismuttetroxyd* der Formel $Bi_2O_4.2H_2O$, bei 100° getrocknet der Zus. $Bi_2O_4.H_2O$. Das zweite Mol. H_2O entweicht erst bei 160 bis 170°. Das Bi_2O_4 hat den Charakter einer schwachen Säure und bildet wohldefinierte Alkalisalze. Aus solchen Salzen scheidet verd. HNO_3 das freie Hydrat wieder ab. Wäss. NH_3 wirkt, selbst im Rohr bei 180°, nur wenig reduzierend auf Bi_2O_4 ein. In starken Sauerstoffsäuren löst sich $Bi_2O_4.H_2O$ in der Hitze zu Bi_2O_3-Salz unter O-Entw. Konz. Säuren wirken auch in der Kälte lebhaft ein, konz. H_2SO_4 zersetzt es, ohne eine Spur H_2O_2 zu bilden. In Verb. mit HNO_3 ist Bi_2O_4 ein energisches Oxydationsmittel. *Tr.*

A. Ditte. Die Bildung von Vanadiummineral in der Natur[2]. — Das *Vanadium* kommt in der Natur meist als Vanadat oder Chlorovanadat des Pb vor. Andere Vorkommen sind so geringfügig, daß ihre Verarbeitung zu V_2O_5 nicht lohnt. Die Verbreitung des V in der Erdrinde ist ziemlich ausgedehnt, wie sein Vorkommen in Quellen und Hochofenschlacken beweist. Es ist daher den Sickerwässern leicht, auf

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 381—386. — [2]) Compt. rend. 138, 1303—1308.

ihrem Wege durch die Erdrinde niedere Oxydationsstufen von V aufzulösen, mitzuführen und an anderen Orten als V_2O_5, z. B. als erdigen Überzug gewisser Cu-Vorkommen, abzusetzen. Auch ist die verd. wäss. Lsg. der Säure imstande, unter Zers. von $(NH_4)_2CO_3$ Vanadate zu bilden. Solche V-haltigen Gewässer, die außerdem mit Luftsauerstoff gesättigt sind, vermögen auf S-Verbb. des Cu, Zn usw. und vor allem des Pb einzuwirken. Es entstehen dann Verbb. vom Typus $3PbO.V_2O_5$ (Minen von Wanlockead und Beresow) oder $2PbO.V_2O_5$ (Descloizite). In Ggw. von Chlorüren vermag sich auch $3(3PbO.V_2O_5).PbCl_2$ zu bilden, dessen künstliche Herstellung Roscoe und Hautefeuille durch Erhitzen eines Gemisches von $PbCl_2$, PbO und V_2O_5 erreichten. Durch Zusammenbringen von $PbSO_4$ und einer konz. Lsg. von NH_4VO_3 bildet sich gelbes $PbO.V_2O_5.H_2O$, unter gewissen Bedingungen auch $3PbO.2V_2O_5.H_2O$. Dieselbe Wirkung hat neutrales K- oder Na-Vanadat. Erwärmen begünstigt die Bildung der Pb-Salze unter Ausscheidung von kleinen Kristallen. Bringt man einen Niederschlag von $PbO.V_2O_5.H_2O$ mit Alkalisulfatlsg. zusammen, so bildet sich ein Gleichgew. zwischen Bleivanadat und dem Sulfat einerseits, und $PbSO_4$ und Alkalivanadat andererseits. In der Natur wird dieses Gleichgew. durch die fließenden Wässer zerstört und dadurch die Bildung von Pb-Vanadat begünstigt. Die Bildungsdauer der Salze in der Natur ist groß. Vf. hat Proben aufbewahrt, die 14 Jahre zum Kristallisieren brauchten. Je nach den Bildungsbedingungen tritt das Mineral in erdigem oder kristallinem Zustande auf. *Om.*

H. Herrenschmidt. Die Gewinnung von Vanadium aus dem natürlich vorkommenden Bleivanadat und einige Verbindungen desselben [1]). — Zur Gewinnung des bei der Aufbereitung von Pb aus Pb-Vanadat in die Schlacke gehenden *Vanadiums* wird diese geschmolzen und durch Hindurchblasen eines Luftstromes oxydiert. Die glühende Schlacke läßt man in kochendes W. fließen und laugt das Vanadat aus. Die $NaVO_3$-Lsg. wird konz. und mit H_2SO_4 das V_2O_5 ausgefällt. Durch Ausfällen der gereinigten V-Lsg. mit $FeSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$, $CuSO_4$ und Na_2CO_3 werden die Vanadate dieser Metalle hergestellt. *Om.*

G. Gin, Paris. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Vanadin und dessen Legierungen. [D. R.-P. Nr. 153619] [2]). — In Ggw. von geschmolzenem CaF_2 kommen aus einem innigen Gemisch von *Vanadintrioxyd* und C bestehende Anoden zur Anwendung. Als —-Pol dient ein Stahlblock. Zwecks Einleitung und Fortgang der Elektrolyse werden in das CaF_2-Bad zeitweilig kleine Mengen eines leicht zersetzbaren Metallfluorids eingeführt, und zwar eignet sich hierzu eine F-Verb. desjenigen Metalles, welches mit dem V legiert werden soll. Für die Herstellung von Legierungen nimmt man von vornherein ein schmelzflüssiges Bad aus dem mit dem V zu legierenden Metall als Kathode. *Bsch.*

B. Glasmann. Über die Trennung des Vanadins von Aluminium und Eisen [3]). — Zur Lsg., welche V, Al oder Fe enthält, setzt man

[1]) Compt. rend. **139**, 635—637. — [2]) Patentbl. **25**, 1611; vgl. auch Ber. V. Kongr. angew. Chem. IV, 744—745 und JB. f. 1903, S. 431 f. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 314—317.

KJ und verd H_2SO_4 hinzu. Es findet die Rk. statt: $V_2O_5 + 4HJ = V_2O_3 + 2H_2O + J_2$. Das J_2 wird durch SO_2 gebunden, die Lsg. durch KOH neutralisiert und mit KJ und KJO_3 versetzt. Es finden die Rkk. statt: $Al_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$; $Fe_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$. Das J_2 wird durch $Na_2S_2O_3$ entfernt und das $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$ als Oxyde bestimmt. Das V_2O_3 enthaltende Filtrat wird unter Zusatz von K_2SO_4 behufs Entfernung des J_2 zur Trockne eingedampft, dann nochmals unter Zusatz von HNO_3 und dann wiederum unter H_2SO_4-Zusatz abgedampft. Durch SO_2 wird darauf das V_2O_5 in V_2O_4 übergeführt und darauf mit $KMnO_4$ titriert. *Lw.*

Paul Nicolardot. Trennung von Chrom und Vanadium [1]). — Die Trennung des Cr vom *Vanadium* läßt sich leicht durch Überführen des Cr in Chromylchlorid und Abdestillieren vollziehen. Die Überführung in Chromylchlorid geschieht in einem trockenen Kolben durch Behandeln eines Gemenges von Alkalichromat, -vanadat und -chlorat mit konz. H_2SO_4, die etwas SO_3-haltig ist. Ist die Substanz stark eisenhaltig, so läßt sich die Trennung noch leichter vollziehen. Man löst in HCl, oxydiert und erhitzt auf dem W.-Bade zur Vertreibung der Säure. Es bildet sich ein dichter, die Metalloide enthaltender Niederschlag von Fe_2O_3. Aus dem Niederschlage löst man das Cr durch $(NH_4)_2SO_4$, V bleibt ungelöst. V läßt sich durch Auswaschen des Niederschlages mit $NH_4.OH$ und Schmelzen mit Alkalisalzen gewinnen. Seine Bestimmung erfolgt volumetrisch. *Om.*

Em. Campagne. Volumetrische Bestimmung von Vanadium neben Chrom [2]). — Zum quantitativen Nachweis von Cr neben V schließt man einige Gramme des Minerals mit $NaNO_3$ und Na_2CO_3 auf. Einige Cubikcentimeter der mit H_2SO_4 angesäuerten wäss. Lsg. der Schmelze schüttelt man in einem Reagenzrohr mit Ä. Eine blutrote Färbung der wäss. Lsg. zeigt V, eine vorübergehende Blaufärbung des Ä. Cr an. Zum quantitativen Nachweis behandelt man die zu prüfende Substanz mit HNO_3, calciniert vorsichtig und löst in konz. HCl. Fe entfernt man nach dem Vorgang von Rothe (Behandeln der Chlorüre mit Ä.). Durch konz. HCl führt man die Lsg. des V und Cr in $VOCl_2$ und Cr_2Cl_6 über, und dann durch Abrauchen mit H_2SO_4 in $Cr_2(SO_4)_3$ und $V_2O_2(SO_4)_2$ (blaues Divanadyl). $V_2O_2(SO_4)_2$ läßt sich in der Kälte durch $KMnO_4$ titrieren. Nach erhaltenem Umschlag oxydiert man $Cr_2(SO_4)_3$ durch Kochen mit einem Überschuß von $KMnO_4$, den man dann in MnO_2 überführt und abfiltriert. Die gebildete CrO_3 titriert man mit $FeSO_4$ und $KMnO_4$. *Om.*

L. Marino. Über das elektromotorische Verhalten des Vanadins [3]). — Vf. will untersuchen, ob metallisches *Vanadium* sich in seinem elektromotorischen Verhalten dem As und P oder dem Cr anschließt, ob aktiver und inaktiver elektromotorischer Zustand möglich ist. Ein Gehalt an C (8,66 Proz.) verhindert genauere Messungen. Metallisches

---

[1]) Compt. rend. **138**, 810—812; vgl. auch JB. f. 1903, S. 433. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 962—965; vgl. auch JB. f. 1903, S. 433. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 152—169; Gazz. chim. ital. **34**, I, 230—245.

V ist l. in HNO_3, $HClO_3$ und H_2SO_4 von 1 Vol. H_2O und 2 Vol. H_2SO_4. HCl, HBr, HJ, HF, H_3PO_4, Oxal-, Ameisen-, Essig- und Weinsäure sind bei jeder Temperatur und Konz. wirkungslos. Ferner löst V sich in O_2-reichen Säuren und in neutralen, konz. Lsgg. von $KClO_3$, $KBrO_3$, KJO_3 beim Erwärmen auf 50° C. Freies Alkali hindert die Lsg. Lsgg. von Neutralsalzen edlerer Metalle werden reduziert. Während auf chemischem Wege hergestelltes V 4 Oxydationsstufen, 2- bis 5wertig, bildet, liefert der elektrochemische Weg nur VX_4 und VX_5. VX_4 entsteht, wenn V sich als Anode in wäss. Salzlsgg., in Halogen- und Sauerstoffsäuren befindet. VX_5 entsteht aus alkalischen Lsgg. Die Differenz der Potentiale der verschiedenen Lsgg. beträgt etwa 0,7 Volt. Ein „Passiv"-Werden wurde nie beobachtet. Das elektromotorische Verhalten zeigt keine Ähnlichkeit mit Cr, sondern V erweist sich analog dem P und As. *Om.*

A. Bültemann. Zur Kenntnis der elektrolytischen Darstellung dreiwertiger Vanadiumsalze [1]). — Die näheren Bedingungen der elektrolytischen Reduktion von vierwertigem *Vanadium* zu dreiwertigem, die von Piccini [2]) zuerst beobachtet worden ist, werden vom Vf. festgestellt. Die Reduktionen werden an Pb- oder Pt-Kathoden vorgenommen und verlaufen selbst bei höherer Stromdichte (bis 0,05 Amp./qcm) noch quantitativ. Die erhaltenen Alaune kristallisieren, ähnlich denen des $Fe^{\cdots}$ und $Cr^{\cdots}$, in zwei verschiedenen Modifikationen. Außer diesen Alaunen werden noch Alkalidoppeloxalate und Halogensalze des dreiwertigen Vanadiums isoliert. *Fu.*

Arthur Stähler. Über rote Verbindungen des Vanadintrichloridhydrates [3]). — Aus elektrolytisch erhaltenem *Vanadintrichlorhydrat*, $VdCl_3 . 6H_2O$, und RbCl erhält man durch Eindampfen auf dem W.-Bade und Einleiten von HCl ein himbeerrotes Kristallmehl, das der Zus. $VdCl_5Rb_2 . H_2O$ entpricht. In W. und A. schwerl. Unter W. geht es allmählich mit grüner Farbe in Lsg. Die Verbb. $VdCl_5(NH_4)_2 . H_2O$, $VdCl_5K_2 . H_2O$, $VdCl_5Cs_2 . H_2O$, $VdCl_5Mg . H_2O$ sind himbeerrot und von gleichen Eigenschaften. *Om.*

Emil Petersen. Über einige Cyanverbindungen von Vanadin [4]). — Bei dem vergeblichen Versuch der Darst. von K_3VCy_6, frei von unl. Beimengungen, erhielt der Vf. zwei andere Cyanverbb.: $K_4V_2O_7 . 4KCy . 14H_2O$, *Kaliumpyrovanadat*-CNK, und $K_4VCy_6 . 3H_2O$, *Vanadocyankalium*. Das erstere Salz wurde durch elektrolytische Reduktion einer Lsg. von K-Metavanadat und CNK erhalten. In einer Lsg. befand sich die Kathode, die Anode in einer Lsg. von K-Acetat, die durch einen Toncylinder getrennt war. Die rotbraune Kathodenfl. schied zuerst einen dunkelbraunen, glänzenden, kristallinen Niederschlag ab, der aus $K_2V_4O_9 . 7H_2O$ bestand. Aus dem schwachgelben Filtrat schieden sich beim Einengen schneeweiße, prismatische Kristalle von der Zus. $K_4V_2O_7 . 4KCy . 14H_2O$ ab. Die Darst. des zweiten Salzes bereitete infolge seiner Unbeständigkeit und leichten Löslichkeit erhebliche Schwierigkeiten. Die Herstellung geschah, indem man Vanadinacetat durch K-Amalgam

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 141—143. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **11**, 106; **19**, 394; JB. f. 1896, S. 608; f. 1899, S. 513. — [3]) Ber. **37**, 4411—4412. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 342—349; vgl. auch JB. f. 1903, S. 436.

reduzierte und in einer H_2-atm. mit CNK-Lsg. mischte. Resultat: gelbbraune, prismatische Kristalle, ll. in W. mit brauner Farbe. In A. und Ä. unl. Die wäss. Lsg. gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge. Ag-Salze und $HgCl_2$ werden red. An der Luft oxydiert sich das Salz schnell. Die Analyse ergab $K_4VCy_6 . 3H_2O$. *Om.*

Herrenschmidt. Über die Reinigung von Natriumvanadatlaugen; Beobachtungen über die Verfahren des doppelten Umsatzes zur industriellen Trennung von Metallen [1]). — Auf eine Anfrage des deutschen Patentamtes, warum Vf. den Gebrauch von *Vanadinsäure* als Reinigungsmittel anderen Säuren vorzieht, wird erwidert, daß andere Säuren nur aus konz. Lsgg. fällen und manche, z. B. H_2SO_4, gleichzeitig Vanadinsäure und Kieselsäure zur Fällung bringen, also keine Trennung gestatten. Vf. gibt ein Schema zur Erläuterung seiner Operationen zur Reinigung der Vanadatlaugen. — Zur Trennung der Metalle auf nassem Wege empfiehlt Vf., nicht nur, wie gewöhnlich, ein Metall zu verwenden, sondern ein Oxyd, Sulfid oder Carbonat eines der Metalle, welche sich in Lsg. befinden. *Ba.*

Camille Matignon. Farbreaktionen zwischen Vanadinsäure und Vinylalkohol [2]). — Bekannterweise gibt Tannin mit ammoniakalischen *Metavanadatlsgg.* dunkelblaue Niederschläge bzw. Färbungen. Die Rk. ist so empfindlich, daß Lsgg., die nur 2 cmm V_2O_5 im Liter enthalten, noch die Färbung zeigen. Es zeigte sich ferner, daß auch Gallussäure und Pyrogallussäure diese Eigenschaft haben. Weniger empfindlich ist Pyrokatechin. Mischt man Pyrogallussäure mit Ä., so läßt sich die Empfindlichkeit der Rk. noch bedeutend steigern; es bildet sich eine rotbraune Färbung. Da nicht alle Sorten Ä. diese Rk. in gleichem Maße zeigten, wurden sie untersucht, wobei sich herausstellte, daß ein Gehalt an Vinylalkohol der Grund der Färbung war. Derartige wirksame Sorten Ä. lassen sich durch Behandeln mit Ozon herstellen; doch tritt die Wirksamkeit erst nach einer gewissen Zeit ein. Verschiedene andere Substanzen vermochten den Vinyl-A. nicht zu ersetzen. Durch $FeCl_3$ und Chromate, die gleichfalls Färbungen bewirken, wird die Rk. verdeckt. *Om.*

F. A. Gooch und R. W. Curtis. Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Vanadinsäure [3]). — Vff. untersuchen die reduzierende Wirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf *Vanadinsäure*, mit besonderer Berücksichtigung der analytischen Anwendbarkeit. Um die Rk. von HCl auf Vanadinsäure, welche unter bestimmten Bedingungen umkehrbar ist, zu Ende gehen zu lassen, muß man die Konz. der Säure auf der erforderlichen Höhe halten. Vff. beschreiben eine Versuchsanordnung, durch welche es gelingt, NH_4-Vanadat quantitativ zu V_2O_4 zu reduzieren. HBr bewirkt bei größerer Konz. Reduktion über V_2O_4 hinaus zu V_2O_3, jedoch gelangt man höchstens zu einem Gemisch von $^5/_6$ V_2O_3 und $^1/_6$ V_2O_4. HJ kann je nach den Versuchsbedingungen Reduktion zu V_2O_4 und V_2O_3 bewirken. *Ba.*

P. Melikow und P. Kosanetzky. Die Struktur der Fluorvanadinverbindungen [4]). — Seit 2 Jahren untersuchen die Vff. die von

---

[1]) Compt. rend. **139**, 862—864. — [2]) Daselbst **138**, 82—84. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 246—255; Sill. Amer. J. [4] **17**, 41—48. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 77—82; Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 442—447.

Petersen[1]) erhaltenen Verbb. $VO_2F . 2KF$ und $VO_2F . 3NH_4F$ in der Absicht, festzustellen, ob sie als Kombinationen von VO_2F mit KF und NH_4F aufzufassen sind oder als K- und NH_4-Salze der Orthovanadinsäure, in der 1 At. *O* durch 2 At. *F* und eine *OH*-Gruppe durch 1 At. *F* ersetzt sind, also den Formeln entsprechend:

$$\begin{matrix}K{-}O\\K{-}O\end{matrix}\!>\!V\!<\!\begin{matrix}F\\F_2\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}NH_4{-}O\\NH_4{-}O\end{matrix}\!>\!V\!<\!\begin{matrix}F{-}F.NH_4\\F_2\end{matrix}$$ [2]),

wobei in der letzten Formel die Vff. die Fähigkeit des *F*, als 2wertiges Element aufzutreten, in Betracht zogen. Sie untersuchten daher die Einw. von H_2O_2 auf diese Verbb., wobei im Falle der Richtigkeit der von den Vff. vermuteten Formeln alles *F* abgespalten werden und die K- und NH_4-Salze der Übervanadinsäure entstehen müssen, während im ersteren Falle, d. h. einer Kombination von VO_2F und KF oder NH_4F bei der Einw. von H_2O_2, äquivalente Mengen von KF und NH_4F abgespalten werden müßten. Vff. fanden ihre Vermutung bestätigt; denn schon bei der wiederholten Behandlung mit verd. (3 Proz.) H_2O_2 gelang es, einen großen Teil des *F* zu eliminieren, während die oft wiederholte Einw. von stärkerem (30 Proz.) H_2O_2 das *F* gänzlich entfernt. Außerdem beweist auch die Richtigkeit der Formel der Vff. der Umstand, daß im durch die Oxydation mit H_2O_2 erhaltenen NH_4-Salz auf 2 At. *V* $3NH_3$ kommen und dasselbe also als ein Salz der Pyroübervanadinsäure zu betrachten ist:

$$\begin{matrix}NH_4{-}O{-}O\\NH_4{-}O\end{matrix}\!>\!V\!<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$
$$|\;O\;|$$
$$\begin{matrix}NH_4{-}O{-}O\\H{-}O\end{matrix}\!>\!V\!<\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Es kristallisiert monosymmetrisch. Durch diese Verss. werden auch die Einwände von Ephraim[3]) widerlegt, welche sich darauf stützten, daß es unmöglich ist, das ganze *F* durch H_2O_2 zu entfernen. *Lw.*

Roy D. Hall. Beobachtungen an Metallsäuren[4]). — Die Abhandlung, ein Abriß aus später zu veröffentlichenden Untersuchungen, behandelt Erfahrungen, die bei der Aufarbeitung von *Columbit* von Haddam, Conn., und von Süd-Dacota gemacht wurden, besonders an *Niob* und *Tantal*. Die nach dem Aufschließen erhaltenen Oxyde von Nb, Ta, Ti, Wo, Sn und Pb werden in die Fluoride umgewandelt und durch fraktionierte Kristallisation getrennt. Ta und Si scheiden sich sofort als Doppelfluoride aus, beim Eindampfen Nb als K_2NbOF_5. Von Sn- und Wo-haltigen Verunreinigungen ließ Nb sich durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und S befreien. Reste von Ta wurden durch mehrmaliges Rösten und Auslaugen beseitigt, wobei Ta ungelöst blieb. Vermittelst der Wellerschen H_2O_2-Probe ließen sich selbst nach sorgfältigstem Umkristallisieren noch Spuren von Ti nachweisen, die nicht zu beseitigen waren. Vermittelst dieser Probe gelang es Vf., in Lsg. der Sulfate 0,000003356 g TiO_2 nachzuweisen. In dem K_2NbOF_5 ließen sich auf

[1]) J. pr. Chem. [2] **40**, 278; JB. f. 1889, S. 548. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **28**, 242 (1901). — [3]) Daselbst **35**, 80; JB. f. 1903, S. 440. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1235—1250.

diese Weise noch 0,05 Proz. TiO_2 nachweisen. Beim Behandeln mit S_2Cl_2 gehen Nb_2O_5 und TiO_2 als Chloride in Lsg. Bei der Dest. geht $TiCl_4$ mit dem S_2Cl_2 über, bei höherem Erhitzen auch $NbCl_5$, das im Ansatz des Kolbens erstarrt. Es bleibt dabei jedoch Ti-haltig. Beim Erhitzen in einem Strome von S_2Cl_2 und dann von Cl_2 ließen sich Nb_2O_5 und Ta_2O_5 leicht in $NbCl_5$ bzw. $TaCl_5$ überführen. Analog können TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 in flüchtige Chloride umgewandelt werden. Die Oxyde von Wo, Vd, Mo geben flüchtige Oxychloride. Zr und Zn gehen bei der Erweichungstemperatur des Glases gleichfalls allmählich in flüchtige Chloride über. B_2O_3 und SiO_2 werden nicht angegriffen; Cr_2O_3 liefert violettes, schwerflüchtiges $CrCl_3$. Oxyde von Mn und den Alkalien geben die nichtflüchtigen Chloride. Zur Darst. anhydrischer Chloride einiger Elemente, zur Trennung von Elementen mit flüchtigen Chloriden von solchen, deren Chloride nichtflüchtig sind, sowie zum Aufschließen von sehr widerstandsfähigen Mineralien ist daher S_2Cl_2 sehr geeignet. Eine vollkommene Trennung (bis 0,02 Proz. TiO_2-Gehalt) von Nb und Ti läßt sich durch scharfes Neutralisieren einer kalten Lsg. von K_2NbOF_5 mit NH_3 und Aufkochen bewirken. Zum Schluß der Arbeit ist das Verhalten der Doppelfluoride von Ti, Zr, Nb und Ta gegen eine Reihe von Reagentien in einer Tabelle zusammengestellt. *Om.*

Siemens u. Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. [D. R.-P. Nr. 152848] [1]. — Das auf beliebige Weise hergestellte *Tantalpulver* wird zunächst durch Zusammenpressen oder Zusammensintern zu einem hinreichend festen Körper vereinigt und hierauf durch Hindurchleiten eines elektrischen Stromes im Vakuum oder in indifferenter Umgebung bis zum Schmelzen erhitzt. *Bsch.*

Siemens u. Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. [D. R.-P. Nr. 152870 [2]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 152848] [3]. — Um die Verdampfung des im Lichtbogen geschmolzenen *Tantals* zu vermindern, wird zum Schmelzen des Metalls ein elektrischer Lichtbogen zwischen zwei Elektroden gebildet, deren eine aus dem zu schmelzenden Metall besteht, während sich gleichzeitig in der Nähe des Lichtbogens eine große Metallfläche befindet. Die den Lichtbogen beeinflussende Metallmasse kann unter Umständen als zweite Elektrode benutzt werden. *Bsch.*

Siemens u. Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung homogener Körper aus Tantalmetall oder anderen schwer schmelzbaren Metallen. [D. R.-P. Nr. 153826 [4]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 152848] [5]. — Das Schmelzen des *Tantals* erfolgt in einem Gleichstromlichtbogen, für welchen der zu schmelzende Körper als + -Elektrode dient. *Bsch.*

Siemens u. Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Reinigung von Tantalmetall. [D. R.-P. Nr. 155548] [6]. — Im Vakuum oder in indifferenter Atmosphäre wird zwischen dem zweckmäßig als Anode dienenden Rohmetall einerseits und einer Kathode aus reinem *Tantal*

---

[1]) Patentbl. 25, 1292. — [2]) Daselbst, S. 1392. — [3]) Vgl. vorstehendes Referat. — [4]) Patentbl. 25, 1392. — [5]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [6]) Patentbl. 25, 1891.

oder einem anderen Metall andererseits ein Lichtbogen gebildet, zwecks Ausscheidung fremder Beimischungen. Die Wirkung beruht wahrscheinlich darauf, daß das Oxyd früher verdampft wird als das Ta selbst. Möglicherweise wird der Vorgang auch durch elektrolytische oder thermische Spaltung des Oxyds in Metall und O unterstützt. *Bsch.*

Siemens u. Halske, A.-G., Berlin. Glühkörper für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 153352][1]). — Der Glühkörper besteht entweder aus *Tantalcarbid* allein oder aus diesem, gemischt mit schwer schmelzbaren Metallen. Er enthält unter Umständen außerdem noch ein Oxyd des Vd, Nb, Ta oder der seltenen Erdmetalle. *Bsch.*

Kohlenstoff.

Berthelot. Beschaffenheit des verflüchtigten Kohlenstoffs[2]). — Hierüber ist schon berichtet worden[3]). *Si.*

Henri Moissan. Neue Untersuchungen über den Meteoriten von Cañon Diablo[4]). — Die früheren Studien des Vfs.[5]) an einem kleinen Bruchstück des *Meteoriten von Cañon Diablo* werden an einem 183 kg schweren Block fortgesetzt. Dieser ist äußerlich von zerrissener, unregelmäßig chagrinierter Form, Farbe kastanienbraun. Der Meteorit, mittels einer Metallsäge in 2 Tle. zerschnitten, was 20 Tage in Anspruch nahm, zeigte an der einen Schnittfläche Farbe und Glanz von metallischem Fe, an der anderen außerdem 5 große, elliptische Flecke (größte Achsen 3,4 und 2,1 cm) und 3 kleine, mehr kreisrunde (von etwa 1 cm Durchmesser). Diese — von grauer bis schwarzer Farbe — hatten der Säge besonderen Widerstand entgegengesetzt, die sie nicht durchschnitten hatte, sondern seitlich um sie herumgegangen war. Zwischen den Flecken und den metallischen Teilen war eine schwarze Substanz eingelagert, die unterm Mikroskop teils aus glänzenden Kristallen, teils aus sehr feinen schwarzen Körnern bestehend sich erwies. Der metallisch aussehende Teil des Meteoriten (unter dem Mikroskop homogen erscheinend) wurde von HCl sehr unregelmäßig angegriffen. Die Analysen von verschiedenen Stellen wichen in ihrem Prozentgehalt ziemlich voneinander ab. Ein Stück aus dem Inneren des Meteoriten von der D. 7,703 hatte z. B. folgende Zus. in Proz.: 95,370 Fe, 3,945 Ni, 0,260 in HCl unl. Tle., 0,144 P, Spuren von Si und S, sowie deutlich nachweisbarer C. Die Flecke enthielten metallisch glänzende und schwarze amorphe Tle., sie nahmen, auf 700° erhitzt, nicht an Gew. ab. Beim Behandeln mit HCl ging unter reichlicher Entw. von H_2S der größte Tl. in Lsg. 2 Analysen ergaben im Mittel: 67 Proz. Fe, 1,85 Ni, Spuren Co, 21 S, 2,34 P, eine kleine Menge Si, Spuren Mg. 1,96 Proz. bestanden aus C, der als *amorphe Kohle, Graphit*, schwarze und durchsichtige *Diamanten* vorlag. Beim Auflösen eines 53 kg schweren Stückes des Meteoriten in HCl blieben gegen 800 g ungelöst, welche aus der schwarzen Masse stammten, die zwischen Fe und den beschriebenen Flecken eingelagert war. Sie enthielt Fe und P in dem Ver-

[1]) Patentbl. 25, 1371. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 2, 185—192. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 441. — [4]) Compt. rend. 139, 773—780. — [5]) Daselbst 116, 288—290; Bull. soc. chim. [3] 9, 967—969; JB. f. 1893, S. 382—383.

hältnis, wie es der Formel Fe_3P_2 entsprechen würde, außerdem Spuren Ni und speziell die charakteristischen grünen, hexagonalen Kristalle von *Kohlenstoffsilicium*, dessen *natürliches Vorkommen* hier zum ersten Male nachgewiesen wurde. Der reine C kam in 2 Varietäten amorpher Kohle, ferner als Graphit, der, größtenteils amorph, zu einem kleinen Tl. kristallisiert war, und als schwarze und durchsichtige Diamanten vor. Zum Schluß diskutiert Vf., wie vermutlich die Diamanten im Meteoriten entstanden sind. Im Schmelzfluß würden S, P und Si für sich den C in die flüssige Schmelze aufnehmen, während die Ggw. von Fe und Ni diesen veranlaßt, sich kristallisiert auszuscheiden. *Si.*

Hugo Ditz. Über die Abscheidung von Kohlenstoff aus den Carbiden und die Bildung des Graphits[1]). — Erhitzt man *Calciumcarbid* im Reagenzglase, so bildet sich zum Teil CaO und freier C, der nach Auflösen des CaC_2 und CaO in W. und HCl zurückbleibt. Ebenso wird beim Schmelzen von CaC_2 mit NaK-Carbonat ersteres völlig zers., indem der C einesteils dabei verbrannt wird, anderenteils als solcher in der Schmelze sich vorfindet. Desgleichen wird nach Frank CaC_2 durch Überleiten von CO oder CO_2 bei 200 bis 250° unter Bildung von CaO und C zers. Läßt man die Gase bei höherem Druck und höherer Temperatur einwirken, so scheidet sich der C als Graphit aus. Vf. bespricht noch eine Anzahl Verfahren zur Abscheidung von reinem amorphem C aus Carbiden und geht dann auf die Entstehung des natürlichen und Darst. des künstlichen Graphits ein. Nach Moissan soll der natürliche Graphit aus Metallcarbiden entstanden sein; beim Achesonprozeß zur Erzeugung künstlichen *Graphits* nimmt man an, daß C aus seinen Verbb. mit anderen Stoffen sich bei der hohen Temperatur abdissoziiert und durch die in der Kohle vorhandenen Beimengungen, bzw. besonders zugesetzten Metalloxyde katalytisch beeinflußt wird, sich in graphitischer Form abzuscheiden. Vf. stellt die Hypothese auf, daß die intermediäre Bildung von CO dabei stattfindet und dieses auf die entstandenen Carbide in der Weise einwirkt, wie die Versuche von Frank lehren. *Si.*

Frederic S. Hyde. Graphitsäure oder -oxyd[2]). — Vf. bespricht die von Brodie, Berthelot, Staudenmaier und Fitzgerald angegebenen Darstellungsweisen von *Graphitsäure* bzw. *Graphitoxyd*, die er nachgeprüft hat, und teilt seine Beobachtungen hinsichtlich des geeigneten Kohlenstoffausgangsmaterials mit. *Si.*

D. J. Ogilvy, Cincinnati, V. St. A. Verfahren zur Herstellung von Ruß. [D. R.-P. Nr. 148258][3]). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flammen von künstlichen oder natürlichen — festen, flüssigen oder gasförmigen — Kohlenwasserstoffen den *Ruß* direkt auf kalte Wasserflächen niederschlagen, worauf derselbe durch Filtration abgeschieden wird. Um das Niederschlagen des Rußes auf dem W. zu erleichtern, werden demselben Zusätze von Hydroxyden und Carbonaten der Alkalien, ferner Chloriden, Acetaten, CO_2, Zucker usw. beigemischt. Beim Rußen bewegt man entweder die Fl. oder die Flammen. *Bsch.*

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 167—171. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 300—302. — [3]) Patentbl. **25**, 363.

Rudolf Peters in Heidelberg-Neuenheim. Verfahren zur Verwertung der Überreste der Lichtkohlen der Bogenlampen. [D. R.-P. Nr. 148793][1]). — Die Überreste der Lichtkohlen von Bogenlampen werden in Tiegeln auf 2000 bis 2500° erhitzt und heiß in Öl eingetragen, worin sie 12 bis 30 Stunden bleiben. Nach dem Trocknen und Mahlen wird die erhaltene Masse dann weiter auf Farben, Kitte, Tusche, Stempelfarben usw. verarbeitet. *Oett.*

Ed. Donath und Fr. Bräunlich. Zur Kenntnis der fossilen Kohlen[2]). — Vff. finden, daß, wenn sie 1 Tl. pulverisierter *Braunkohle* mit 10 Tln. verd. HNO_3 (1 Tl. konz. HNO_3 [D. 1,40] + 9 Tle. W.) in einem mit Kühlrohr und Vorlage versehenen Kolben übergießen, unter Erwärmung im Wasserbade bei etwa 70° eine Rk. einsetzt mit Entw. farbloser Gase und rotbrauner Dämpfe nitroser Verbb. Hauptsächlich entwickelt sich CO_2 und N, der durch die Zers. von Hydroxylamin, dessen intermediäre Bildung höchst wahrscheinlich ist, entstanden sein soll. Ferner bildet sich Blausäure, am Geruch wahrnehmbar und sowohl im Destillat wie im Kolbenrückstand nachweisbar. Die HCN entsteht aus Oximidoverbb. und ist bei der Oxydation organischer Verbb. durch HNO_3 häufig beobachtet worden. Essigsäure und homologe Säuren, die zur Bildung der Oximidokörper besonders befähigt sind, konnten ebenfalls nachgewiesen werden. In überwiegender Menge fand sich Oxalsäure im Kolbenrückstand, der intensiv rot gefärbt war. Die färbenden Substanzen lassen sich als schwarzes, sandiges Pulver isolieren, das sich mit tief braunroter Farbe in wäss. Alkalien löst, durch Säuren daraus unverändert wieder abgeschieden wird; ll. in A., Aceton, Essigsäure, mäßig l. in sd. W., unl. in Bzl. und Ä. Die Substanz ist stark N-haltig und entwickelt beim Kochen mit konz. Ätzkali NH_3. Vff. halten sie für ein Abbauprod. der Braunkohle, spez. des Lignins. Es wird eine Anzahl Kohlesorten nach dieser Methode untersucht, wobei sich zeigt, daß nur die Braunkohlen die charakteristische Farbenrk. mit HNO_3 geben, da nur sie den integrierenden Bestandteil des Holzes, das Lignin, enthalten. Durch den Vergleich des Verhaltens von Braun-, Holz- und Steinkohle kommen Vff. zu dem Schluß, daß *Braun-* und *Steinkohle* in ihrer chemischen Natur vollständig verschieden sind, und daß letztere nicht aus ersterer entstanden sein kann, wie die Geologie bisher annahm. In einem Nachtrage haben Vff. noch einige Kohlensorten nach ihrer Methode geprüft und weiteres Beweismaterial dafür geliefert, daß die erwähnte Farbenrk. von Abbauprodd. des Lignins herrührt. *Si.*

Gustavus D. Hinrichs. Zur Chemie der fossilen Kohlen[3]). — Im Anschluß an die Arbeit von Donath und Bräunlich (s. voriges Ref.) bemerkt Vf., daß Mohr in seiner „Geschichte der Erde“ bereits 1866 auf den fundamentalen Unterschied zwischen Holzfaser und *Braunkohle* einerseits und *Steinkohle* andererseits auf Grund seiner chemischen Untersuchungen hingewiesen hat. Auch Vf. selbst hat 1868 bei Untersuchungen über die Jowa-Kohlen[4]) den gleichen Standpunkt vertreten und begründet. *Si.*

---

[1]) Patentbl. **25**, 363. — [2]) Chemikerzeit. **28**, 180—182, 953—954; vgl. auch JB. f. 1903, S. 444. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 593—594. — [4]) First and Second Annual Report of Progress by the State Geologist 1868, S. 203; JB. f. 1868, S. 1030.

Ed. Donath. Zur Entstehung der fossilen Kohlen [1]. — Vf. erwidert im Hinblick auf Hinrichs Mitteilung (s. voriges Ref.), daß er früher [2] bereits Mohrs Theorie erwähnt hat, präzisiert noch einmal kurz seine Ansicht über Braun- und Steinkohlenbildung und stellt eine ausführliche Publikation darüber in Aussicht. *Si.*

E. J. Constam und R. Rougeot. Über die Bestimmung der Koksausbeute bei Steinkohlen und Steinkohlenbriketts [3]. — Die verbreitetste Methode in Deutschland, Österreich und der Schweiz zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Brennstoffen ist die von Muck (s. Muck, Chemie der Steinkohle). Vff. finden, daß nach dieser Methode, besonders wenn Platintiegel mit kleinerem Bodendurchmesser als 24 mm verwendet werden, die Koksausbeute durchschnittlich um 2 bis 3 Proz. höher ausfällt als im Betriebe. Nach vergleichenden Untersuchungen über andere in Deutschland, Belgien und den Vereinigten Staaten von Amerika gebräuchlichen Methoden empfehlen Vff. die im rheinisch-westfälischen Kohlenbezirk als sog. „Blähprobe" im Gebrauch befindliche Methode, die sie kurz die „Bochumer" nennen. Die Kohlenprobe wird danach erhitzt in Platintiegeln von 22 mm Bodendurchmesser und 35 mm Höhe, die mit übergreifenden Deckeln versehen sind, welche in ihrer Mitte eine Öffnung von etwa 2 mm Durchmesser besitzen. Der Tiegelboden soll sich etwa 6 cm über der Brennerröhre befinden und die totale Flammenhöhe 18 cm betragen. Die Erhitzung wird so lange fortgesetzt, bis sich über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr zeigt. Diese Methode gibt ebenso wie die amerikanische von Hinrichs [4] ein richtiges Bild von dem Verhalten der untersuchten Brennstoffe im Großbetriebe und bei mehreren Analysen derselben Kohle gut übereinstimmende Resultate. *Si.*

E. J. Constam und R. Rougeot. Über die Ermittelung des Gehaltes an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts [5]. — Zur *Brikettherstellung* wird hauptsächlich halbweiches Steinkohlenteerpech als Bindemittel verwandt. Vff. haben 33 Handelspechproben auf ihre Erweichungs- und Schmelztemperatur, auf ihr Verhalten im erweichten Zustande, auf ihren Gehalt an Koks, auf die Beschaffenheit dieses Koksrückstandes, auf ihren Aschengehalt und schließlich auf ihren Gehalt an CS_2-löslicher Substanz untersucht. Im Mittel betrug letzterer 76,3 Proz. Die Bestimmung ist einfach: 1 bis 2 g Pech werden mit etwa der zehnfachen Menge Sand vermengt, im Soxhlet dreimal 24 Stunden mit CS_2 extrahiert, der CS_2 aus dem tarierten Kölbchen abdestilliert und der Rückstand im Vakuumexsiccator über P_2O_5 bis zur Konstanz getrocknet (4 bis 5 Tage). Der Grad der Löslichkeit eines Pechs in CS_2 ist ein gutes Kriterium für seine Brauchbarkeit zur Brikettfabrikation. Es hängt die Druckfestigkeit der Briketts davon ab. Ein gutes Brikett soll 7 Proz. Pech enthalten, dem entsprechen also 5,34 Proz. Extrakt. Indem Vff. je 10 g eines fein gepulverten Briketts in der angegebenen Weise (nur ohne Sandzusatz, da das Pech durch die Kohle hinreichend verdünnt ist) extrahieren, finden sie in-

[1] Chemikerzeit. 28, 954. — [2] Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 1902. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 17, 737—741. — [4] Zeitschr. anal. Chem. 1869, S. 133; JB. f. 1869, S. 1120. — [5] Zeitschr. angew. Chem. 17, 845—848.

folgedessen auch durchschnittlich rund 5 Proz. CS_2-Extrakt. Dieser Proz.-Gehalt ist also für die Beurteilung eines Briketts maßgebend. *Si.*

D. de Vulitch, Paris. Verfahren zur Herstellung eines die Verkokung magerer Kohlen ermöglichenden Bindemittels. [D. R.-P. Nr. 150542] [1]). — Aus Steinkohlenteer, welcher in bekannter Weise durch Dest. vom NH_3 und den Kohlenwasserstoffölen mehr oder weniger befreit ist, und aus CaO wird eine Mischung erzeugt in der Weise, daß nach Beendigung bzw. Unterbrechung der Dest. dem heißen Teer 1 bis 10 Proz. gut gepulverter und gesiebter CaO zugesetzt wird. Der Kalk soll dabei als Base mit den sauren Teerbestandteilen Verbb. eingehen, die beim Erkalten des Gemisches fest werden und dabei die indifferenten nicht gebundenen Bestandteile des Teers umhüllen. *Bsch.*

A. Custodis, Düsseldorf. Verfahren zur Erhöhung der Verkokungsfähigkeit von Kohlen, insbesondere auch von Braunkohlen. [D. R.-P. Nr. 150116 [2]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 126329] [3]). — Die *Kohle* wird nach der Mischung mit Gichtstaub oder sonstigen eisenhaltigen Abfällen in Kästen gestampft, so daß mit Erz durchsetzte Kuchen erzeugt werden. Aus der größeren Dichtigkeit der Kammerfüllung ergibt sich beim Erhitzen eine bessere Wärmeübertragung, so daß die Eisenteilchen sämtlich zum Schmelzen gelangen. *Bsch.*

Johann Mathias Schwarz in Tangermünde. Verfahren zur Herstellung von Braunkohlenbriketts, besonders aus dem Staub von böhmischer Braunkohle unter Verwendung organischer Abfallstoffe als Bindemittel. [D. R.-P. Nr. 150041] [4]). — *Braunkohlenstaub* wird mit den in der Lederleimfabrikation oder in ähnlichen Betrieben hinterbleibenden Haar- und Wollrückständen vermischt. *Oett.*

Friedrich Reimers in Kronsburg bei Rendsburg, Schleswig. Verfahren zur Herstellung von Koksbriketts aus Braunkohlen jeglicher Art. [D. R.-P. Nr. 153507] [5]). — Die fein verteilte *Braunkohle* wird in Preßvorrichtungen gepreßt, die so stark erhitzt sind, daß eine Verkokung der Braunkohle stattfindet. *Sd.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren zur Entwässerung von Torf auf elektro-osmotischem Wege. [D. R.-P. Nr. 150069 [6]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 124509] [7]). — Dem *Torfe* werden alkalische Stoffe oder Salze, welche bei der Elektrolyse am —-Pol sekundär alkal. Rkk. hervorrufen, zugesetzt. *Bsch.*

Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning in Höchst a. M. Verfahren und Vorrichtung zur Entwässerung von Torf durch gleichzeitige Anwendung von Elektrosmose und Druck. [D. R.-P. Nr. 155453] [8]). — Der Druck wird zeitweise ausgeübt, wodurch die sich am —-Pol bildende Wasserschicht sicherer als bisher entfernt wird. Bei der Vorrichtung befindet sich der zu entwässernde *Torf* in bekannter Weise in zwischen den Elektroden gelagerten Kästen, und können die Elektroden sämtlicher in der Vorrichtung vereinigter Kästen zusammen einander genähert bzw. voneinander entfernt werden. Die Annäherung

[1]) Patentbl. **25**, 778. — [2]) Daselbst, S. 903. — [3]) Daselbst **23**, 3. — [4]) Daselbst **25**, 686. — [5]) Daselbst, S. 1311. — [6]) Daselbst, S. 686. — [7]) Vgl. daselbst **22**, 1472; **23**, 1135. — [8]) Daselbst **25**, 1782.

der Elektroden beim Fortschreiten der Entwässerung wird mittels Schraubenspindeln bewerkstelligt, welche durch eine Klinkvorrichtung absatzweise angetrieben werden. *Bsch.*

Ferd. Fritz, London. Verfahren zur Verkohlung von Torf durch Erhitzen des Torfes unter Luftabschluß. [D. R.-P. Nr. 149 959][1]. — Der *Rohtorf* wird in einem Retortenraum zwecks Entwässerung, Entgasung und Verkohlung so stark erhitzt, daß er noch die bei einer Temp. von 400° entweichenden teerhaltigen Bestandteile beibehält, und in diesem Zustande einer unter Luftabschluß stehenden Presse zugeführt, wo er durch abwechselndes Pressen und Lüften von den ihm noch innewohnenden Gasen und Dämpfen befreit wird. *Bsch.*

G. Bamme, Leer. Ofen zur Herstellung von Torfkoks mit von unten befeuerter, geneigter Sohle. [D. R.-P. Nr. 151 136][2]. — Die von unten befeuerte Ofensohle ist zwecks freien Herabgleitens des Verkokungsgutes stark geneigt angeordnet. Über der Ausfallöffnung für den Koks befindet sich im Mauerwerk eine Nase am Ende der Ofensohle, so daß die ungaren Verkokungsstücke durch die Nase auf die Sohle gedrängt werden. Der durch die Züge im oberen Ofenteil vorgewärmte und durch die Züge im unteren Ofenteil auf Halbgare gebrachte Torf wird auf dem unteren Sohlenteile schließlich so der größten Hitzeentwickelung ausgesetzt. *Bsch.*

C. Mehlhardt, Wesseln b. Aussig. Verfahren, bisher nicht meilerbare Stoffe, wie Torf, Lignit und dergleichen, zum Meilern geeignet zu machen. [D. R.-P. Nr. 148 275][3]. — Die Stoffe werden mit eingedickter *Sulfitcelluloseabfallauge* bestrichen oder getränkt, wodurch sie entwässert werden. Die dünnflüssig gewordene Lauge kann wieder eingedickt und von neuem verwertet werden. *Bsch.*

H. Pellet. Analyse der Kohlen[4]. — Nach dem Verfahren des Vfs. zerfällt die Analyse der *Kohlen* in fünf Operationen: 1. Durchschnittsprobe in Form eines Sieb Nr. 80 oder 100 passierenden Pulvers; 2. Feuchtigkeitsgehalt: 1 bis 2 g Substanz in Nickelschale auf 100° (Trockenschrank) bis zur Gew.-Konst. (auf etwa 2 mg nur genau) erhitzt; 3. Aschenbestimmung: 0,5 bis 1 g in flacher Pt-Schale im Muffelofen bei Rotglut zur Gew.-Konst. gebracht; 4. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile: 1 bis 2 g im Pt-Tiegel (mit geändertem Deckel) so stark erhitzt, daß der ganze Tiegel rotglühend wird; sobald keine leuchtende Flamme aus dem Tiegel mehr hervortritt, läßt man ihn nur noch 3 Min. glühen und wägt nach Erkalten; 5. Schwefelbestimmung: Den H_2SO_4-Gehalt bestimmt man einerseits in der Fl. der kalorimetrischen Bombe, andererseits nach Oxydation des S, indem man ein Gemenge von 1 g Kohlepulver mit Soda und Salpeter mittels Spiritus- oder Öllampe schmilzt, und Ausziehen mit HCl-haltigem W. durch Fällen als $BaSO_4$. Bei 3. und 4. läßt sich mit Vorteil der elektrische Widerstandsofen von Heraeus verwenden, der die Temperatur beliebig zu verändern oder konstant zu erhalten gestattet. Die Analyse nimmt insgesammt 1 Std., ohne S-Bestimmung $^1/_2$ Std. in Anspruch. *Si.*

---

[1]) Patentbl. 25, 686. — [2]) Daselbst, S. 903. — [3]) Daselbst, S. 355. — [4]) Bull. de l'Assoc. d. Chim. de Sucr. et Dist. 21, 1203—1223; Ref. Chem. Centr. 75, II, 791—792.

S. W. Parr. Bestimmung von Gesamtkohlenstoff in Kohlen und Böden[1]). — Die vom Vf. ausgearbeitete Methode war ursprünglich für Brennmaterialien ausgearbeitet, eignet sich aber wegen ihres Genauigkeitsgrades zu einer allgemeinen Anwendung. Das verwandte Material ist der Rückstand, der bei Heizwertbestimmungen mittels des Kalorimeters erhalten wird. Die Verbrennung der organischen Substanz wird mittels Na_2O_2 in einer geschlossenen Bombe ausgeführt. Das Rk.-Prod., bestehend aus Na_2CO_3 und überschüssigem Na_2O_2, löst man in möglichst wenig W., kocht und treibt den durch Zers. von Na_2O_2 gebildeten O aus und ermittelt die im Rückstand gebundene CO_2 volumetrisch. Hierzu bedient sich Vf. eines besonderen App. Ein Erlenmeyerkolben ist mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Zwei dieser Durchbohrungen nehmen Tropftrichter auf, von denen der eine H_2SO_4 (1,4), der andere die Lsg. des Carbonates enthält, während ein in der dritten Durchbohrung befindliches Glasrohr mit einer Gasbürette in Verb. steht, die mit einem Kühlmantel umgeben ist, in einen Dreiweghahn ausläuft und mit einem Niveaugefäß in Verb. steht. Beim Gebrauch des App. läßt man die Säure aus dem Tropftrichter in den Erlenmeyerkolben fließen, bis dieser vollständig mit Fl. gefüllt ist und die Fl. bis zur Nullmarke der Bürette reicht. Man mißt dann 100 ccm Luft in der Bürette ab, drückt sie in den Erlenmeyer und drängt auf diese Weise den größten Teil der Säure in den Trichter zurück. Man läßt nunmehr, nachdem der Säurezutritt und der Dreiweghahn abgeschlossen sind, die Carbonatlsg. in den Erlenmeyer treten, sammelt die entw. CO_2, bringt das Vol. auf Atm.-Druck, liest ab und zieht vom Ges.-Vol. 100 ccm Luft ab. Durch einen blinden Versuch wird der CO_2-Gehalt im Na_2O_2 bestimmt, ferner muß zum Auskochen frisch erhitztes W. genommen werden. Eine Tabelle enthält die Versuchsresultate, die mit solchen verglichen sind, bei denen die CO_2 gravimetrisch nach Absorption in KOH ermittelt wurde. Bei Boden, der nicht genug organische Substanz enthielt, wurden auf 2 g Substanz noch 0,5 g S-Blumen zugegeben. Bodenproben zeigten einen Gehalt von 0,11 bis 4,16 Proz. C. Auch bei der Bestimmung des C in Oxalsäure bewährte sich diese neue Methode. *Tr.*

P. Nyssens. Zur Analyse von Kohle in Gemischen von Erde oder Gesteinstrümmern[2]). — Die Trennung der *Kohle* von den ihr bei der Förderung anhaftenden Mineralien wird durch eine Lsg. von Eisenoxydsulfat, D. 1,50, bewirkt. Die Kohle, welche nach dem Abschöpfen, Auswaschen und Trocknen nach bekannten Methoden untersucht wird, schwimmt auf der Fl., die Mineralien sinken zu Boden. *Si.*

F. Kotte. Untersuchung von Kohlen mittels Röntgenstrahlen[3]). — Durch diese Versuche wird, da für die Praxis es auf den gesamten Aschengehalt der *Kohlen* ankommt, der Beweis erbracht, daß die Untersuchung von Kohlen mittels Röntgenstrahlen zum Zwecke der Aschenbestimmung durchaus wertlos ist. *Tr.*

E. Goutal. Zur Analyse der mineralischen Brennstoffe[4]). — Die von dem Vf. in den Compt. rend. **135**, 477 gegebene Formel zur

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 294—297. — [2]) Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**, 317—318; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 539. — [3]) Stahl **24**, 392—393. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 242—246; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 726.

Berechnung des Heizwertes von *Kohlen* ($P = 82\ C + a\ V$, wo C der Proz.-Gehalt an fixem Kohlenstoff, V der an flüchtiger Substanz und a eine variable Größe ist, die als Funktion des Gehaltes der wasser- und aschenfreien Kohle an flüchtiger Substanz V erhalten wird) gibt im allgemeinen Zahlen, die nicht über 1 Proz. mit den aus kalorimetrischen Bestimmungen erhaltenen differieren. Als bei mehreren Proben derselben Bohrlöcher sehr große Differenzen auftraten, stellte es sich heraus, daß das im Bohrkern mit heraufgeholte Muttergestein erhebliche Mengen flüchtiger Stoffe enthielt. Wurde die Reinkohle von der Gangart durch Methylenjodid, dem $^1/_{10}$ Tl. Bzl. zugesetzt war, getrennt, so stimmten die gefundenen und berechneten Heizwerte befriedigend überein. Eine Trennung der Kohle vom Muttergestein ist daher bei Bohrproben unbedingt erforderlich. Es ist noch zu erwähnen, daß der bei der kalorimetrischen Heizwertbestimmung verwandte O völlig H-frei sein muß; auch der elektrolytisch entwickelte O enthält 1 bis 2 Proz. H und muß durch Verbrennung in einem CuO-Rohr vom H gereinigt werden. *Si.*

E. E. Sommermeier. Die in der Kohle vorkommenden Formen des Schwefels; ihre Verbrennungswärme und ihr Einfluß auf die Genauigkeit der nach Dulongs Formel berechneten Heizwerte[1]). — Zur Berechnung des Heizwertes der *Kohle* wird meist die Dulongsche Formel benutzt: $8080\,C + 34\,460\,(H - {}^1/_8\,O) + 2250\,S$. Da bei der Verbrennung von 1 g amorphem S zu SO_2 2250, von 1 g rhombischem 2220 cal. frei werden, so bezieht sich die S-Zahl der Formel auf freien S. Dieser kommt aber nach Vfs. Untersuchung nur in geringen Mengen in der Kohle vor, ebensowenig als Sulfat-S. Dagegen tritt ein beträchtlicher Prozentsatz als Pyrit-S und organisch gebundener S auf. Demgemäß kann die Formel nur annäherungsweise richtig sein. Wurden kleine Mengen zweier Pyritkristalle verschiedenen Ursprungs, deren Analyse auf die Formel FeS_2 gut stimmte, im Mahlerschen Kalorimeter mit Kohle gemengt verbrannt, so ergab sich als Mittelwert aus einer Anzahl Bestimmungen für 1 g S als Pyrit-S 4957 cal. Die Verbrennungsprodd. des Pyrits im Kalorimeter sind $Fe_3O_4 + 6\,SO_3\,aq$, während bei der gewöhnlichen Verbrennung $Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ entstehen. Das bedingt einen Verlust von insgesamt 784 000 cal. oder pro Gramm Pyrit-S einen solchen von 2042 cal. Infolgedessen beträgt die Verbrennungswärme von 1 g Pyrit-S in freier Luft $4957 - 2042 = 2915$ cal. Da naturgemäß nur kleine Mengen Pyrit im Kalorimeter verbrannt werden konnten, so ist dieser Wert nicht absolut, sondern nur angenähert richtig. Immerhin ist ersichtlich, daß der in der Dulongschen Formel gebrauchte Wert für freien S um über 600 cal. zu klein ist; für jedes Prozent Pyrit-S werden 6,6 cal. zu wenig gefunden. Andererseits ist zu beachten, daß bei der Verbrennung des Pyrits durch die gleichzeitige Oxydation des Fe das Gewicht der Asche zunimmt, wodurch die Resultate für H nach der Dulongschen Formel um 16,2 cal. für jedes Proz. Pyrit-S zu hoch werden. Ohne Korrektion fällt daher der wirkliche Heizwert pro S-Proz. um die Differenz $16{,}2 - 6{,}6 = 9{,}6$ cal. zu hoch aus. Nun bleibt aber der Pyrit in der Kohle bei längerem Lagern an der Luft, besonders wenn diese porös ist oder

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 555—568, 764—780.

nicht mehr in großen Blöcken vorliegt, nicht unverändert. Erstlich verringert sich das Gewicht der Kohle dabei infolge Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes, sodann nimmt es zu infolge der allmählich fortschreitenden Oxydation des Pyrits unter dem Einfluß von Luft und W. zu $FeSO_4 . 7 H_2O$ und freiem S oder H_2SO_4 aq, die bei der Kohle verbleibt, oder SO_2, die entweicht. Dadurch wird in allen Fällen der Heizwert der Kohle herabgesetzt, dessen richtige Bestimmung von großer wirtschaftlicher Bedeutung ist. Bei der Verbrennung von $2 FeSO_4 . 7 H_2O$ zu $Fe_2O_3 + 2 SO_2 + O +$ aq werden 137000 cal. absorbiert, woraus folgt, daß bei Anwendung obiger Formel für jedes vorhandene Proz. Ferrosulfat-S 10 cal. zu wenig gefunden werden. Schließlich kommt S in der Kohle in organisch gebundener Form vor, besonders ist dies bei den Ohiokohlen der Fall. Die Natur dieser Verbb. des S ist zwar noch nicht festgestellt; Vf. nimmt an, daß sie endothermisch sind, und hofft diese Frage noch genauer untersuchen zu können. Bislang geht aus seinen Versuchen hervor, daß für jedes organisch gebundene S-Proz. 4,5 cal. bei der Berechnung nach Dulongs Formel zu wenig gefunden werden. In Summa folgt aber, daß bei Anwendung dieser Formel auf eine unkorrigierte Elementaranalyse, besonders wenn der Berthollet-sche Wert 8140 für amorphen Kohlenstoff substituiert wird, der wirkliche Heizwert der Kohle ziemlich genau bestimmt wird. *Si.*

S. W. Parr und C. H. Mc. Clure. Photometrische Bestimmung von Schwefel in Kohle[1]). — Die Oxydation des S in der *Kohle* findet mit Natriumperoxyd statt. Die photometrische Bestimmung der gebildeten H_2SO_4 wurde im Prinzip von Hinds[2]) gegeben und experimentell von Jackson[3]) ausgearbeitet. Vff. verbessern die Methode in manchen Punkten und kommen zu folgender Anordnung. 10 Zoll senkrecht über einer gewöhnlichen Kerzenflamme ist eine $^5/_8$ Zoll dicke Kohlenplatte, die in der Mitte ein Loch von $^1/_4$ Zoll Durchmesser besitzt, angebracht; darüber ruht eine Glasplatte, auf der ein gewöhnlicher Rundkolben mit etwas klarem W. steht. In dieses W. taucht das in Millimeter geteilte Meßrohr, das aus vollkommen klarem Glase hergestellt und dessen Boden gleichmäßig rund geschliffen sein muß, so daß er für das durch das Loch der Kohlenplatte einfallende Lichtbündel als Linse dient. Dadurch läßt sich der Endpunkt scharf bestimmen, wenn eine bestimmte Arbeitsweise innegehalten wird. Zu 100 ccm der sauren Lsg. wird Ba-Salz in Kristallen zugesetzt, nach völliger Lsg. desselben wird auf dem Wasserbade bis 70° erwärmt, dann während $^1/_2$ Stde. auf Zimmertemperatur abkühlen lassen und schließlich das Meßrohr mit der Lsg. so weit gefüllt, bis eben der Lichtpunkt verschwindet. Nach Ablesung der Höhe der Flüssigkeitssäule entnimmt man einer Tabelle, die mit einer Standardlsg. von K_2SO_4 (0,5438 g im Liter, 1 ccm = 0,1 mg S) empirisch gewonnen ist, den entsprechenden S-Gehalt. Da die Empfindlichkeit des Auges individuell verschieden ist, empfiehlt es sich, mit einer gleichen Lsg. die Tabelle zu kontrollieren. *Si.*

E. Schilling. Die Fortschritte der Gasindustrie[4]). — Vf. bespricht zunächst Neuerungen im Steinkohlengasbetriebe: Öfen mit

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1139—1143. — [2]) Daselbst 22, 269. — [3]) Daselbst 23, 799. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 357—363.

schrägen Retorten, Vergasung in Kammern, geht dann auf die Herstellung des Wassergases und dessen Carburierung ein und behandelt schließlich neuere Verfahren zur Reinigung des Gases (speziell die sog. Eisenreinigung) und die Gewinnung von Naphtalin, Cyanblau als Nebenprodukte. *Si.*

E. Blass. Abdestillation der Steinkohle durch hoch erhitztes Gas [1]). — Bei der jetzigen *Leuchtgasdarst.* zers. sich infolge der dabei angewandten hohen Temperatur (Weißglut) die schweren, hauptsächlich lichtgebenden Kohlenwasserstoffe und auch das Ammoniak zum großen Teil, so daß von letzterem nur 13 bis 15 Proz. des in der Kohle enthaltenen N gewonnen werden. Nach Tervet [2]) kann man jedoch den gesamten N der Kohle in NH_3 verwandeln, wenn man die Kohle mit reinem H oder stark H-haltigem Gase entgast, wozu nur Rotglut erforderlich ist. Vf. stellt fest, daß das Leuchtgas bei 900° noch keine Einbuße an seiner Leuchtkraft erleidet, sich also dabei die schweren Kohlenwasserstoffe, die übrigens zwischen 300 bis 600° aus der Kohle entweichen, noch nicht zersetzt haben. Destilliert man daher bei etwa 700° Kohle mittels Wassergas, so erhält man (bei zweimaligem Überleiten desselben Gasquantums) ein pro Kilogramm Kohle mehrfach reicheres Produkt an leuchtkräftigen Kohlenwasserstoffen, als bei der Retortendarstellung. Das so dargestellte Gasgemisch ist für Koch-, Heiz- und Kraftzwecke genau ebenso brauchbar wie das jetzige Leuchtgas. *Si.*

Bruno Duttenhofer in Karlsruhe. Verfahren zur Erzeugung von Leuchtgas. [D. R.-P. Nr. 153166] [3]). — Zum Zwecke der Gewinnung von *Leuchtgas* wird der zu vergasenden Kohle vom Anbeginn der Dest. Wasserdampf zugeführt, um die Bildung von Teer und Graphit zu verhindern. *Sd.*

Bärenfänger. Über Gasreinigung [4]). — An der Hand von Analysen führt Vf. aus, daß es sich nicht lohnt, die *Gasmasse* öfter als 13 mal zu gebrauchen. Weiterhin wird der Ammoniakgehalt des Gases auf die Wirkung der Gasreinigungsmasse untersucht und gezeigt, daß ein geringer Gehalt an Ammoniak — etwa 5 bis 6 g in 100 cbm — am vorteilhaftesten ist. Die Masse läßt am besten durch und nimmt Cyan am gleichmäßigsten auf, wenn sie hart und erdig ist. *L.*

A. Albrecht. Ursache der Korrosion der Gasmesser [5]). — Die Zerstörung von Membranen der trockenen Gasmesser wird auf die Einwirkung von CS_2 zurückgeführt. Der CS_2 rührt von Fettgaskondensaten her, welche als Lösungsmittel von Naphtalin dienen. Eine Einw. von Acetylen auf Membrane sowie Metalle hat Vf. bei fünfjähriger Verwendung von Acetylenfettgasgemischen nicht konstatieren können. *L.*

Fritz Kropf. Versuche über automatische Sauerstoffanzeige im Leuchtgase [6]). — Das Prinzip des App., welchen Vf. zu obigem Zwecke konstruiert hat, beruht auf der Tatsache, daß mit Schwefelwasserstoff gesättigte *Gasreinigungsmasse* sich beträchtlich erwärmt, wenn Luft darüber geleitet wird. Vf. verwendet zwecks automatischer Anzeige ein

---

[1]) J. f. Gasbel. 47, 986—987; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1627. — [2]) J. f. Gasbel. 1884, S. 357. — [3]) Patentbl. 25, 1324. — [4]) J. f. Gasbel. 47, 388—390. — [5]) Daselbst, S. 702—703. — [6]) Daselbst, S. 1103—1104.

Differentialthermometer, in welches zwei Platindrähte eingeschmolzen sind, diese führen zu einem galvanischen Element nebst Klingel. Bei einem bestimmten Stande der Quecksilbersäule im Thermometer tritt elektrischer Kontakt ein und die Klingel ertönt. Der Sauerstoffgehalt läßt sich nur qualitativ ermitteln. *L.*

Wilhelm Misteli. Beitrag zur unvollständigen Verbrennung der Gase. Über das Wesen des Leuchtens der Flamme. Über Bestimmungen des Benzoldampfes im Leuchtgas [1]). — Werden Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Knallgas zur Explosion gebracht, so wird in erster Linie der Kohlenwasserstoff zu CO unter Entw. von H_2 verbrannt; erst bei Überschuß von Knallgas bilden sich CO_2 und H_2O. Die Versuche wurden mit C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2 und CH_4 angestellt, die Verbrennungsprodd. in jedem Falle gasanalytisch ermittelt und die Explosionsgrenzen festgestellt. Im Anschluß daran werden die Methoden zur Trennung von H_2 von den Methanhomologen besprochen. — Zur Prüfung der Acetylentheorie für das Leuchten der Flamme wurden verschiedene Kohlenwasserstoffe in Porzellanröhren hoch erhitzt. Die Versuche rechtfertigen durch nichts die Annahme, daß C_2H_2 als Zwischenprod. entstehen könnte, vielmehr glaubt Vf., daß CH_4 und C_2H_4 vorzugsweise direkt in ihre Elemente zerfallen, und gibt auf dieser Grundlage eine neue Erklärung für die Vorgänge in der Flamme. — Für die Bestimmung des Bzl.-Dampfes im Leuchtgase gibt nach Versuchen des Vf. die Methode von E. Sainte-Claire-Deville [2]) die genauesten Werte. *A.*

Adolph Frank, Über Torfgasbetriebe für große elektrische Zentralen [3]). — Die Einführung der Großgas- und Sauggasmaschine löste die Aufgabe, geringwertige Brennstoffe zur Gewinnung eines für Gasmaschinen brauchbaren Gases zu verwenden. Das aus dem Torf gewonnene Gas hat nach Lürmanns Untersuchungen einen Heizwert von 1200 bis 1400 Kalorien, steht demnach dem aus Dowson- und Sauggasgeneratoren erhaltenen Gase nicht nach und übertrifft den Heizwert von Hochofengasen um 300 bis 400 Kalorien. Beim Torfgasbetrieb ist knapp die Hälfte Torfmaterial zur gleichen Leistung in PS. erforderlich, als zur Speisung von Kesseln beim Dampfbetriebe vonnöten wäre. Vf. ist dafür, den Torf an Ort und Stelle, z. B. bei den Emsmooren, zu verwerten und die gewonnene elektrische Energie von dort an die Verbrauchsstellen (Städte, Kanalschiffahrt) zu Licht- und Kraftzwecken zu leiten. Da hier die Kraft nur zeitweise tagsüber beansprucht wird, zur rationellen Torfaufarbeitung sich aber ein dauernder Betrieb empfiehlt, so würde die Zwischenzeit z. B. zur Fabrikation von Kalkstickstoff, dem für die Landwirtschaft neuerdings errungenen Düngemittel, geeignet sein, da diese starke Schwankungen der Kraftzuführung gestattet. — Die Einstellung einzelner Carbidschmelzöfen verursacht keine wesentliche Störung des Gesamtbetriebes. Die Carbidfabrikation wirkt so gewissermaßen wie ein Akkumulator, indem sie alle zeitweise überschüssige elektrische Kraft aufnimmt und verwertet. *Si.*

---

[1]) Inaugural-Dissertation, Zürich 1904. — [2]) Journ. des usines à gaz., 1889, S. 13. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 289—296.

Walter Thiem und Max Löwe in Halle a. S. Verfahren zur Herstellung eines gleichmäßig zusammengesetzten Luftgases aus flüssigen Brennstoffen von verschiedenem spezifischen Gewicht. [D. R.-P. Nr. 150766][1]). — Dem Carburator wird die Carburierfl. in abgemessenen Mengen proportional der Luftmenge zugeführt. Dadurch, daß man die Kohlenwasserstoffe durch Evakuieren vollständig verdampft, erhält man ein stets gleichmäßig zusammengesetztes Luftgas. *Oett.*

Ernst Schneider in Chemnitz. Verfahren zur Herstellung eines sowohl zu Glühlicht wie zu offenen Flammen verwendbaren Gasgemisches. [D. R.-P. Nr. 150665][2]). — 90 bis 40 Raumteile Acetylen werden mit 10 bis 60 Raumteilen Luft vermischt und das Gemisch mit 50 bis 500 g brennbarer Kohlenwasserstoffdämpfe auf den Cubikmeter angereichert. Durch die Beimischung von Acetylen wird die Leuchtkraft erhöht und die Abscheidung des Bzls. u. dgl. bei längeren Leitungen verhindert. *Oett.*

Gustav Keppeler. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Acetylenreinigung[3]). — Die Kontrolle der Reinheit des *Acetylens* jeweils quantitativ durch die Bestimmung von Phosphor- und Schwefelgehalt vorzunehmen, ist zu umständlich. Qualitativ können schädliche Verunreinigungen des Acetylens leicht durch eine stark salzsaure Lsg. von $HgCl_2$ nachgewiesen werden. Da diese Lsg. sehr giftig ist, so ist die Anwendung eines geeigneten, jedoch nicht weißen Reagenzpapieres von Vorteil. Schleicher und Schüll bringen neuerdings ein schwarzes, gegen Säuren und Alkalien unempfindliches Reagenzpapier in den Handel, welches bei Ggw. von Phosphor und Schwefelverbb. oder Siliciumwasserstoff einen weißen Belag anzeigt. Vf. warnt vor der Verwendung von Hypochloritmassen zur Acetylenreinigung, namentlich vor Natriumhypochloritmassen wegen großer Explosionsgefahr. *L.*

Watergas Maatschappij Systeem Dr. Kramers en Aarts, Amsterdam. Verfahren zur Erzeugung von Kohlenoxydwassergas und Wassergas in kontinuierlichem Betriebe. [D. R.-P. Nr. 151817][4]). — Das Verfahren ist eine Kombination der beiden Verfahren der D. R.-P. Nr. 108158[5]) und 138477[6]). Nach ersterem wird Wassergas durch Einleiten von stickstofffreier Luft und Wasserdampf erzeugt und dieses nach der zweiten Patentschrift, weil einen beträchtlichen Gehalt an CO_2 aufweisend, nachdem in Regeneratoren die Entgasungsprodd. fixiert und oxydiert sind, von oben nach unten durch einen zweiten Generator geleitet, wo die CO_2 zu CO reduziert wird. Die Funktionen der beiden Gaserzeuger werden abwechselnd vertauscht. Hinter dem ersten Generator kann gemäß der Patentschrift Nr. 144372[7]) auch Wasserdampf eingeführt werden. *Bsch.*

E. F. H. Clauss in Meerane i. S. Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas. [D. R.-P. Nr. 152232[8]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 103454][9]). — Die Einführung des C-haltigen Staubes oder des fl. Kohlenwasserstoffes in die Zersetzungskammer erfolgt durch sein Eigengew. ohne Saug- und Druckwirkung eines Wasserdampfstrahles.

[1]) Patentbl. 25, 830. — [2]) Daselbst, S. 791. — [3]) J. f. Gasbel. 47, 460—462. — [4]) Patentbl. 25, 1095. — [5]) Daselbst 21, 331. — [6]) Daselbst 24, 442. — [7]) Daselbst, S. 1636. — [8]) Daselbst 25, 1246. — [9]) Daselbst 20, 504 und 24, 1636.

Die Vermischung mit dem getrennt eingeführten Wasserdampf, fein zerstäubtem H_2O und etwa auch mit Luft findet erst in der Zersetzungskammer statt. *Bsch.*

E. F. H. Clauss in Meerane i. S. Verfahren zur kontinuierlichen Erzeugung von Wassergas. [D. R.-P. Nr. 152233[1]), Zusatz zum D. R.-P. Nr. 103454][2]). — Der C-haltige Staub oder der fl. Kohlenwasserstoff wird statt durch Saugwirkung unter der Druckwirkung von gespanntem Wasserdampf, Druckwasser oder Preßluft unter vorheriger Vermischung mit einem oder mehreren der Druckmittel in die Zersetzungskammer eingeführt. *Bsch.*

Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk bei Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Wassergas. [D. R.-P. Nr. 152840][3]). — Das Verfahren dient zur zweckmäßigeren Durchführung des Dellwickprozesses, bei dem in der Blaseperiode auf CO_2 geblasen wird, und besteht darin, daß die Zu- und Abführung der Luft bzw. der Luft und des Dampfes durch Düsen erfolgt, die in Seitenwandungen des Generators angeordnet sind. Die Kohleschicht, die von der Luft zu durchdringen ist, bleibt daher stets gleich dick, und das Gebläse kann mit stets gleichbleibender Spannung arbeiten. *Bsch.*

Maschinenbauanstalt Humboldt, Kalk bei Köln a. Rh. Verfahren zur Herstellung von Wassergas. [D. R.-P. Nr. 153840][4]). — Beim Warmblasen im Gaserzeuger sind die Schichten so angeordnet, daß auf eine Kohlenschicht von hoher Temperatur eine solche von niederer Temperatur folgt. Dementsprechend muß der Wasserdampf und das erzeugte Gas durch Schichten mit höherer und niederer Temperatur streichen, und zwar derart, daß vor dem Austritt des Gases aus dem Gaserzeuger immer eine Schicht mit hoher Temperatur zu durchstreichen ist. Die Wirkung dieser Anordnung soll folgende sein: Ist nur eine Schicht höchster Temp. vorhanden, so entsteht nach Austritt des Gasstromes aus dieser Schicht und bei dessen Durchgang durch die kühleren Schichten infolge der Zers. des noch vorhandenen überschüssigen Dampfes nach den Formeln $2H_2O + C = CO_2 + 2H_2$ und $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ ein stark CO_2-haltiges Gas; auch geht ein Teil des Dampfes unzersetzt durch den Gaserzeuger und mischt sich mit dem Gase. Leitet man nun das aus CO, H, CO_2 und H_2O bestehende Gas, nachdem es eine Schicht höherer und eine Schicht niederer Temperatur durchströmt hat, wieder durch eine Schicht höherer Temperatur, so wird hier CO_2 zu CO red. und der Dampfrest mit der Kohle zu H und CO umgesetzt, so daß reines, nur aus H und CO bestehendes *Wassergas* aus der Schicht höchster Temperatur austritt. Nach dem Austritt des Gases aus der zweiten Schicht höchster Temperatur kann man dasselbe zur weiteren Befreiung von CO_2 und H_2O noch ein oder mehrere Male durch Schichten niederer und höherer Temperatur leiten. *Bsch.*

Masume Chicashige und Hitoshi Matsumoto. Die Mängel des uncarburierten Wassergases als Brennstoff für den Laboratoriumsgebrauch[5]). — Nach den von den Vff. gemachten Erfahrungen mit

[1]) Patentbl. 25, 1246. — [2]) Daselbst 20, 504; vgl. auch vorstehendes Referat. — [3]) Patentbl. 25, 1661. — [4]) Daselbst. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 50—53.

Wassergas, das in Bunsenbrennern im Verhältnis von 2 Voll. Gas zu 1 Vol. Luft verbrannt wurde, eignet es sich nicht für den Laboratoriumsgebrauch. Erstlich ist seine Temperatur zu hoch, Cu wird in der Flamme geschmolzen, und sodann ist sein Gebrauch wegen der Ggw. von viel CO gesundheitsschädlich und ebenfalls für Ni- und Pt-Gefäße nachteilig. Selbst Porzellantiegel kann man nicht damit erhitzen, da sich daran ein festhaftender, aus Fe-Oxyd und Fe-Carbid bestehender Beschlag ansetzt. *Si.*

E. Pollacsek in Budapest. Verfahren zur Entschwefelung der Rauchgase vermittelst mit Brennstoff in Stücken geformten Kalkes. [D. R.-P. Nr. 147393][1]). — Der Brennstoff wird in der Feuerung mit Platten, Ziegeln u. dgl. durchsetzt, welche aus einem Gemisch von Kalkmilch und aschereichem Brennstoff unter Zusatz von leichter oder schwerer verbrennlichen Brennstoffen hergestellt sind. Aus diesen Platten entsteht in der Feuerung ein schwer schmelzbares, schwammartig poröses Gerippe, das die *Rauchgase* von SO_2 möglichst befreien soll. *Bsch.*

William H. Sodeau. Bestimmung unverbrannter Bestandteile in Rauchgasen vermittelst eines modifizierten Orsatapparates[2]). — Bislang wurden die *Rauchgase* auf CO_2, CO und O untersucht, während meist auf H keine Rücksicht genommen wurde. Vf. findet aber in den Rauchgasen der Walliser Kohlen 0,4 bis 0,65 Proz., in den von Roh-Texas-Öl 0,4 bis 1,2 Proz., also eine beachtenswerte Menge. Um die H-Bestimmung in dem Orsat vornehmen zu können, schaltet er die Absorptionspipette für CO aus und läßt nach Absorption der CO_2 die Rauchgase in einer Verbrennungspipette mittels eines durch elektrischen Strom zur Weißglut gebrachten Platindrahtes verbrennen. Die Volumabnahme bei der Verbrennung wird bestimmt, darauf die aus dem CO gebildete CO_2, woraus sich rechnerisch der H-Gehalt ergibt. Etwa vorhandene geringe Mengen Kohlenwasserstoffe kommen teils als CO, teils als H in Anrechnung; doch ist der hierdurch verursachte Fehler geringer als bei der gewöhnlichen Arbeitsweise mit dem Orsat. Soll der O bestimmt werden, so wird er in dem Gasrest in der üblichen Weise ermittelt und die in der Verbrennungspipette verbrauchte O-Menge hinzuaddiert. *Si.*

L. de Saint-Martin. Über quantitative spektrophotometrische Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd in der Luft[3]). — Das Oxyhämoglobin H_O einer frischen Lsg. von gesundem Hundeblut wird durch Schütteln mit CO-haltiger Luft bis zur Herstellung eines stabilen Endzustandes entsprechend dem CO-Gehalt der Luft x zum Teil in Kohlenoxyd-Hämoglobin H_{CO} übergeführt. Das Verhältnis $H_{CO}/H_O = y$ läßt sich nach der Vierordtschen Methode[4]) spektrophotometrisch bestimmen und ist eine Funktion von x. Aus der graphischen Zeichnung der Kurve läßt sich der zu y gehörige Wert von x ermitteln. *Si.*

George Sisson. Mitteilungen über Darstellung und Verwendung flüssiger Kohlensäure[5]). — Vf. behandelt die Verdichtung des *Kohlen-*

---

[1]) Patentbl. 25, 60. — [2]) Chem. News 89, 61—63. — [3]) Compt. rend. 139, 46—49. — [4]) Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie usw. Tübingen 1873. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 242—244.

dioxyds, die in 3 Stadien: Druckerhöhung auf 5 atm., auf 15 atm. und Verflüssigung bei 40 bis 50 atm., mit dazwischen liegenden Abkühlungszeiten erfolgt; darauf bespricht er die Anforderungen, die an das Material der Stahlflaschen, in denen die CO_2 aufbewahrt wird, in bezug auf Druckfestigkeit zu stellen sind. Ihre Verwendung findet die in Bomben käufliche CO_2 zur Bereitung von Brauselimonaden, Konservierung von Bier, zur künstlichen Eisbereitung, und neuerdings ist sie in London beim Feuerlöschwesen in Anwendung gekommen. Auch im Eisenbahnsignaldienst verwendet man sie in England, um Hornsignale mechanisch an einem entfernten Punkte abgeben zu können. Die Verschlußklappe der CO_2-Bombe wird vermittelst elektrischen Stromes geöffnet, das Gas entweicht durch das Horn. *Si.*

Rudolf Woy. Zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure [1]). — Bei der Prüfung einer gefüllten Bombe fl. *Kohlensäure* fand Vf., daß die erste ausströmende Gasmenge 94,8 Vol.-Proz. CO_2 enthielt. Dieser Prozentgehalt sank auf 88,7, nachdem 0,5 kg CO_2 entwichen war, worauf er wieder langsam anstieg. Über 99 Vol.-Proz. CO_2 entströmten der Bombe erst nach Entnahme von 5 kg, d. h. beim letzten Drittel des Flascheninhaltes. Die Beimengungen bestanden aus fast reinem N, nur in Spuren war O anwesend. Will man den Durchschnittswert der Bombe an CO_2 ermitteln, so muß man bei vollen Flaschen den CO_2-Gehalt des nach kurzem Öffnen des Ventils entweichenden Gases bestimmen. Bei teilweise entleerten Flaschen ist ein Schluß auf den Durchschnittswert nicht mehr zu ziehen. *Si.*

O. Wentzki. Zur Untersuchung flüssiger Kohlensäure [2]). — Auf Woys Arbeit [3]) hin macht Vf. auf seine Mitteilung in der Apoth.-Zeitg. **11**, 953 aufmerksam, wonach er ebenfalls fand, daß das aus einer CO_2-Bombe zuerst ausströmende Gas am stärksten lufthaltig ist. Er hat jedoch nicht beobachtet, daß der CO_2-Gehalt einer aufrechtstehenden, normal gefüllten Flasche bei weiterer Entnahme zunächst sinkt, um erst später wieder anzusteigen. Es soll dies Verhalten von der Versuchstemperatur abhängen. Vf. empfiehlt die Methode von Holste [4]), um den Durchschnittsgehalt einer Flasche fl. CO_2, der nicht unter 99 Proz. betragen soll, zu bestimmen. *Si.*

Alfred Coehn und Stefan Jahn. Über elektrolytische Reduktion der Kohlensäure [5]). — *Kohlensäure* läßt sich in sauren Lsgg. elektrolytisch nicht reduzieren und ebenfalls die Carbonatlsg. nicht. Der kathodisch mit hohem Druck entwickelte H wirkt also weder auf undissoziierte Kohlensäuremoll. noch auf CO_3-Ionen ein, wohl aber auf HCO_3-Ionen. Denn es bildet sich in einer Lsg. von $NaHCO_3$ oder noch besser in einer kalt gesättigten K_2SO_4-Lsg., durch die während der Elektrolyse ständig ein CO_2-Strom geleitet wird, Ameisensäure als einziges Reduktionsprod. der CO_2. Die Reduktion ist von dem Kathodenmaterial stark abhängig; am günstigsten verlief sie an amalgamierten Cu- und besonders Zn-Cylindern bei einer mittleren Stromdichte von 0,001 Amp/qcm. *Si.*

---

[1]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. **10**, 295—297; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1072. — [2]) Zeitschr. f. öffentl. Chem. **10**, 385—386; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1763. — [3]) Siehe voriges Referat. — [4]) Zeitschr. f. d. gesamte Kohlensäureindustrie 1897, S. 461. — [5]) Ber. **37**, 2836—2842.

H. Euler. Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I[1]). — Vf. kritisiert Versuche von Polacci[2]), der freien Formaldehyd in den Pflanzen nachgewiesen haben will, ferner von Bach[3]), der CO_2 zu Formaldehyd unter dem Einfluß des Lichtes bei Ggw. von Katalysatoren red. hatte, welche Versuche Vf. wiederholte, jedoch andere Resultate erzielte, und schließlich Versuche von Delépine[4]), der Formaldehyd durch O zu CO_2 und H_2O oxydiert hatte. Vf. hält eine Untersuchung über die Verschiebung des Gleichgew. $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H.COH + O_2$ durch das Licht, sowie über die Reaktionsgeschwindigkeit für notwendig, um das Problem der Lösung näher zu bringen. *Si.*

A. Bach. Zur Kenntnis der Zersetzung der Kohlensäure unter dem Einfluß des Lichtes[5]). — Vf. glaubt, daß die Differenz in den Ergebnissen seiner und Eulers (siehe voriges Ref.) Versuche — Reduktion der *Kohlensäure* in Uran-Lsgg. unter Wirkung des Lichtes — sich aus der Anwesenheit eines fremden Stoffes in seinem oder Eulers Uranacetatpräparat wird erklären lassen, und hofft, durch eine eingehende Prüfung diese Frage aufklären zu können. Vf. wendet sich dann noch gegen die weitere Kritik seiner Versuche durch Euler. *Si.*

Walther Löb. Zur Kenntnis der Assimilation der Kohlensäure[6]). — Vf. geht von der Überlegung aus, daß der Vorgang der *Kohlensäureassimilation* endothermisch ist. Da die dunkle elektrische Entladung bei gewöhnlicher Temperatur endothermische Rkk. begünstigt, so hofft Vf., vermittelst dieser die Bildung von Formaldehyd aus CO_2 zu erreichen. Bisher lieferte feuchte CO_2 durch das Auftreten von CO dabei nur Ameisensäure nach der Gleichung $CO + H_2O = H.COOH$. Würde eine Spaltung des Wassers eintreten, so könnte leicht Formaldehyd aus CO und 2H entstehen. Bei reinem W. tritt nach Berthelot unter dem Einfluß der elektrischen Entladung keine Zers. desselben ein, doch hält Vf. es für möglich, daß in Ggw. geeigneter Katalysatoren Dissoziation des Wassers stattfindet, und wird in dieser Richtung seine Versuche fortsetzen. *Si.*

Thomas Macara. Eine schnelle, genaue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kohlendioxyd[7]). — *Kohlendioxyd,* wenn gebunden, durch HCl oder H_2SO_4 in Freiheit gesetzt, wird in überschüssigem $Ba(OH)_2$ aufgenommen. Dieses wird zunächst unter Anwendung von Phenolphthaleïn als Indikator mit HCl (1 : 5) neutralisiert und darauf das gebildete $BaCO_3$ mit $^1/_2$ n- oder $^1/_{10}$ n-HCl titriert, wobei Methylorange als Indikator dient. Die Methode gründet sich also auf die Tatsache, daß $BaCO_3$ sich gegen Methylorange wie ein Alkali verhält. Der erforderliche App. besteht einfach aus einer Entwickelungsflasche für CO_2 und einem Absorptionskolben, der während der Absorption kräftig geschüttelt wird. Die Titration findet direkt in dem Kolben statt. *Si.*

B. Swaab. Der App. von Haldane. Eine neue Methode zur Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft[8]). — Der App. ist von John Scott Haldane im J. of Hygiene 1901, Nr. 2 zuerst be-

[1]) Ber. **37**, 3411—3418. — [2]) Boll. chim. farm. **38**, 601. — [3]) Compt. rend. **116**, 1145, 1389; JB. f. 1893, S. 395. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **17**, 938; JB. f. 1897, S. 1385. — [5]) Ber. **37**, 3985—3986. — [6]) Daselbst, S. 3593—3596. — [7]) Analyst **29**, 152—153. — [8]) Chem. Weekblad **1**, 177—182, 189—192; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 745—746.

schrieben. Vf. hat ihn sehr brauchbar gefunden. Die *Kohlensäure* wird von 10%iger Alkalilauge in dem App. absorbiert, der nach dem Prinzip der bekannten gasanalytischen App. konstruiert ist. Die Gasbürette erlaubt nach der Absorption an einer Teilung die Volumteile CO_2, die in 10000 Volumteilen Luft enthalten sind, direkt abzulesen. *Si.*

M. Wendriner. Der R. Jellersche Apparat zur Bestimmung geringer Mengen von Kohlensäure und Grubengas in den ausziehenden Grubenwetterströmen [1]. — Der App. ist von Jeller selbst schon beschrieben [2]. Da er nach Vfs. Meinung nicht die verdiente Beachtung gefunden hat, so ist nochmals eine möglichst übersichtliche und elementare Erklärung der wissenschaftlichen Grundlagen und der Anwendung des App. gegeben. *Si.*

Engelbert Kettler. Ein verbesserter Geisslerscher Kohlensäurebestimmungsapparat [3]. — Das Zersetzungskölbchen ist mit einem eingeschliffenen Säurebehälter und einem ebenfalls eingeschliffenen Dreikugelaufsatz zum Trocknen der aus dem App. entweichenden *Kohlensäure* versehen und trägt außer dem Einfüllstutzen noch einen weiteren, durch eingeschliffenen Stöpsel verschließbaren Stutzen, auf welchen ein ebenfalls eingeschliffenes Chlorcalciumrohr paßt, in welchem die zum Schluß der Operation durch den App. gesaugte Luft getrocknet wird. Bei den älteren App. war letztere Vorrichtung nicht; die durchgesaugte Luft gab ihre Feuchtigkeit an die nur zum Trocknen der CO_2 dienende konz. H_2SO_4 ab, wodurch die Resultate meist zu niedrig ausfielen. Der App. wird von Max Kähler und Martini angefertigt. *B.*

O. Lutz und A. Tschischikow. Über eine indirekte Bestimmungsmethode der Kohlensäure in ihren Salzen [4]. — Die Vff. empfehlen zur Bestimmung der *Kohlensäure* in den Carbonaten das Schmelzen mit $NaPO_3$, das verschiedene Vorteile im Vergleich mit $Na_2B_4O_7$, $K_2Cr_2O_7$ und SiO_2 bietet. Dieses Salz verflüssigt sich leicht beim Schmelzen (Unterschied von $Na_2B_4O_7$ und SiO_2), daher kann man bei seiner Verwendung mit der kleinen Flamme des Bunsenbrenners arbeiten. Das $NaPO_3$ verändert sich hierbei nur in minimalen, praktisch nicht in Betracht kommenden Spuren (Unterschied von $K_2Cr_2O_7$). Die Dauer des Versuchs ist eine sehr geringe, höchstens 20 Minuten (Unterschied von $Na_2B_4O_7$ und SiO_2). Man kann mit Hilfe des $NaPO_3$ auch in den in der Natur vorkommenden Carbonaten die CO_2 bestimmen (Unterschied von $K_2Cr_2O_7$). Man kann das $NaPO_3$ auch zur Bestimmung von N_2O_5 in Nitraten verwenden. *Lw.*

Norman Smith. Über das von Thomsen beschriebene gasförmige Kohlenmonosulfid [5]. — Bei Wiederholung der Versuche von Thomsen [6], der beim Überleiten von CS_2 und N über hocherhitztes Cu *Kohlenmonosulfid* CS erhalten zu haben vermeinte, konnte Vf., ebenso wie Stock und Küchler [7], nur die Bildung von CO_2 und CO konstatieren. Der O stammt aus dem Cu, das weder durch Reduktion mit Alkohol noch mit H völlig vom O zu befreien ist. Diese Rk. (Bildung von CO_2 und CO) trat auch bei Abwesenheit von N ein. *Si.*

---

[1] Zeitschr. angew. Chem. 17, 1062—1068. — [2] Daselbst 9, 692; JB. f. 1896, S. 2190. — [3] Zeitschr. angew. Chem. 17, 1097—1098. — [4] J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1274—1281. — [5] Chem. News 89, 25. — [6] Zeitschr. anorg. Chem. 34, 187; JB. f. 1903, S. 458. — [7] Ber. 36, 4336; JB. f. 1903, S. 459.

E. R. Taylor in New York. Elektrischer Schmelzofen zur Herstellung von Schwefelkohlenstoff. [D. R.-P. Nr. 150826][1]). — Im Innern des Ofens sind besondere Kanäle für in Stücke gebrochene Kohle, die in ihnen zu den Elektroden geführt wird, angeordnet. Der innere Ofenraum ist von einem oder mehreren Mänteln umgeben, die einen oder mehrere Kanäle bilden, welche mit dem unteren Ende des inneren Ofenraumes in Verb. stehen und Zufuhrkanäle für den S bilden. Bei der Einrichtung werden Wärmeverluste vermieden, und die äußeren Enden der Elektroden, in deren Stromkreis ein Umschalter zur Umkehrung des Stromes vorgesehen ist, werden möglichst abgekühlt. Der Ofen ist für kontinuierlichen Betrieb. *Bsch.*

E. R. Taylor in New York. Verfahren zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im elektrischen Ofen. [D. R.-P. Nr. 150980][2]). — Das Verfahren zur Darst. von *Schwefelkohlenstoff* im elektrischen Ofen ist dadurch gekennzeichnet, daß der S und die Kohle in ununterbrochener Beschickung derart voneinander getrennt in die Heizzone des Ofens gebracht werden, daß der flüssige nicht leitende S von unten gegen die freiliegenden Elektroden tritt und diese beim Aufsteigen mehr oder weniger umschließt, um dadurch den elektrischen Flammenbogen zu regeln. *Bsch.*

J. C. Ritsema. Die Einwirkung von Hypochloriten auf Schwefelkohlenstoff[3]). — Der Sauerstoff der Hypochlorite vermag in alkalischer Lsg. den *Schwefelkohlenstoff* zu CO_2 und H_2SO_4 zu oxydieren gemäß der Gleichung: $8KOCl + CS_2 + 6KOH = 2K_2SO_4 + K_2CO_3 + 8KCl + 3H_2O$. *Si.*

Berthelot. Untersuchungen über das Cyan: Löslichkeit und Polymerisation[4]). — Bei successivem Einleiten von *Cyan* in reines W. tritt bald Zers. ein, indem sich CO_2 und N bilden. Die Auflösung des Cyans besteht also nicht in einer einfachen Wasseraufnahme und ist keine rein physikalische. Nach einiger Zeit finden sich nur noch Spuren freien Cyans. Auch bei absolutem A. als Lösungsmittel kann man von keiner physikalischen Löslichkeit und keinen wohl definierten Absorptionskoëffizienten sprechen. Der Alkohol bräunt sich mit der Zeit, freies Cyan, in unbegrenzten Mengen eingeleitet, verschwindet, ein brauner Niederschlag entsteht, und der Geruch nach Carbylamin und Cyanestern tritt auf. In Eisessig löst sich Cyan bis zu einem erreichbaren Sättigungsgrade, die Fl. bleibt klar, enthält große Mengen freies Cyan und eine geringe Menge fester Polymerisationsprodd. In Chlf., Bzl. und Terpentinöl löst sich Cyan wie ein neutrales Gas. Alle Versuche wurden unter Ausschluß der Luft bei Ggw. von Hg angestellt, das nicht angegriffen wurde. *Si.*

Berthelot. Untersuchungen über das Cyan und seine Reaktion mit Cyankalium[5]). — Beim Einleiten von *Cyan* unter Luftabschluß und bei Ggw. von Hg in verschieden konz. wäss. KCN-Lsgg. entstehen unter Bräunung der Fl. Komplexe von mehreren Moll. Cyan mit einem Mol.

[1]) Patentbl. 25, 778; vgl. auch JB. f. 1903, S. 459. — [2]) Patentbl. 25, 778; vgl. vorstehendes Referat. — [3]) Pharm. Weekblad 41, 986—989; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1495—1496. — [4]) Compt. rend. 138, 1649—1652; Ann. chim. phys. [8] 3, 145—154. — [5]) Compt. rend. 138, 1653—1657; Ann. chim. phys. [8] 3, 154—163.

KCN. Freies Cyan ist trotz Absorption großer Mengen Gas nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar. Analog liegen die Verhältnisse bei Verwendung von $K_4Fe(CN)_6$-Lsgg., nur ist die Absorption infolge des bereits vorhandenen Fe-Komplexes geringer. Eine essigsaure KCN-Lsg. absorbiert Cyan unter Bräunung und Bindung allen freien Gases. In unbegrenzter Menge löst sich Cyan in alkoh. KCN-Lsg. wie in reinem A. unter Braunfärbung und Niederschlagsbildung. Hg ging in keinem Fall in Lsg. Die außerordentliche Fähigkeit des Cyans zur Bildung von Polymerisations- und Kondensationsprodd. sieht Vf. in dem ungesättigten und endothermen Charakter des Gases begründet. *Si.*

Berthelot. Thermochemische Studien über die Auflösung und Polymerisation des Cyans [1]. — Vf. bestimmt die bei der Auflösung von *Cyan* in W. und A. abgegebenen Wärmemengen. Bei Zusatz von KCN zu diesen Lsgg. treten nochmals ganz beträchtliche thermochemische Effekte auf, woraus Vf. die Bildung sehr stabiler komplexer Verbb. folgert. Zu eingehenden Deduktionen ist jedoch das nur spärlich beigebrachte experimentelle Material nicht ausreichend. *Si.*

Berthelot. Versuche über langsame Oxydation von Cyan und Cyaniden durch freien Sauerstoff [2]. — Die Einw. des freien O auf *Cyankalium, Blausäure* und *Cyan* in wäss. oder alkoh. Lsg. wurde sowohl in der Wärme wie unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes, als auch im Dunkeln und bei Ggw. von metallischem Hg verfolgt. Es trat stets eine langsame Absorption von O, die meist durch das Licht beschleunigt wurde, und Oxydation und fernerhin Cyanierung des Hg ein. Die bei Abwesenheit von O stattfindende Polymerisation des Cyans wurde nicht verhindert. KCN-Lsgg. nahmen am reichlichsten O auf, am wenigsten die HCN-Lsgg. Die Oxydation des Cyans verläuft unter Wärmeentwickelung, wodurch es sich von den Halogenen unterscheidet. *Si.*

G. Beilby. Die augenblickliche Lage der Cyanid-Industrie [3]. — Vf. gibt einen historischen Überblick über die Entw. der *Cyanid-Industrie.* Was die heutige Lage anbetrifft, so kann der mutmaßliche Konsum von in Europa hergestellten Cyaniden 5500 t betragen, wogegen schon heute eine Produktionsfähigkeit von 12 600 t zu veranschlagen ist, welche durch Ausübung neuer Verfahren bald auf 15 700 t erhöht werden dürfte. Diese Zahlen zeigen, daß die Produktion den Konsum schon um etwa das $1^1/_2$fache übersteigt, und daß man vor Gründung neuer Anlagen obige Zahlen beachten sollte. Vf. läßt sich dann über die Marktlage der Cyanide und Ferrocyanide aus und gibt im Anhang eine Übersicht über die Goldproduktion mit Hilfe des Cyanidprozesses in den Ländern Transvaal, Vereinigte Staaten, Neuseeland, Mexiko, Indien und Australien. *Bsch.*

F. Rössler, Frankfurt a. M. Über Cyan unter besonderer Berücksichtigung der synthetischen Cyanidverfahren [4]. — Vf. schildert die heute in Ausübung befindlichen Verfahren zur *Cyaniddarst.* und knüpft daran einige kritische Bemerkungen vom chemisch-technischen Stand-

[1]) Compt. rend. 139, 93—97; Ann. chim. phys. [8] 3, 163—169. — [2]) Compt. rend. 139, 169—177; Ann. chim. phys. [8] 3, 169—181. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 628—638. — [4]) Daselbst, S. 638—646.

punkte. Der große Aufschwung dieser Industrie datiert von der Einführung des Verfahrens von Mac Arthur zur Auslaugung der Golderze mittels KCN Ende der 80er Jahre. Der Bedarf an KCN stieg von der Zeit ab so rapide, daß er schon ums Jahr 1894 etwa 1000 t pro anno betrug, wovon etwa $^1/_4$ auf synthetischem Wege nach dem Siepermannschen Verfahren hergestellt wurde. Heute ist die Produktion auf das Vielfache gestiegen, und der größte Teil wird synthetich nach verschiedenen Verfahren hergestellt. Ferrocyan wird heute fast ausschließlich aus Leuchtgas hergestellt, während das Schmelzverfahren tierischer Abfälle fast ganz verschwunden ist. Neuerdings ist ein Verfahren von Reichhardt und Bueb zur Gewinnung von Cyan aus den Gasen der trockenen Dest. von Zuckerschlempe zu Bedeutung gelangt, und von den eigentlichen synthetischen Verfahren sind es noch 4, welche Beachtung verdienen, nämlich das Siepermannsche Verfahren der Staßfurter chemischen Fabrik, das Verfahren von Beilby der Cassel-Gold Extracting Co., der sogenannte Raschen-Prozeß der United Alkali Co. und der vervollkommnete Castner-Prozeß bei der elektrochemischen Fabrik Natrium. Vf. erläutert diese Verfahren mit kritischen Bemerkungen und spricht zum Schluß die Ansicht aus, daß wohl nicht daran zu zweifeln ist, daß die hochwichtige Frage der Nutzbarmachung des Luftstickstoffes einmal in befriedigender Weise gelöst werden dürfte, daß dies Problem dann aber eher zur Darst. von NH_3 und HNO_3 als gerade zu der von Cyanalkalien führen wird. *Bsch.*

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. Verfahren zur Darstellung von Alkalicyanamid. [D. R.-P. Nr. 148045][1]). — Man läßt Kohle oder C-haltige Materialien bei einer Temperatur, welche unterhalb der Bildungstemperatur des entsprechenden Cyanalkalis liegt, auf Alkaliamid einwirken. *Bsch.*

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. [D. R.-P. Nr. 148046, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 126241][2]). — Das Verfahren des Hauptpatentes zur direkten Darst. von *Cyanalkalien* aus Alkalimetall, NH_3 und C ist dahin abgeändert, daß das primär entstehende Alkaliamid in statu nasc. durch C bei einer zwischen 350 und 600° schwankenden Temperatur in das beständige *Alkalicyanamid* übergeführt wird, welches bei steigender Temperatur dann durch C-Addition in das betreffende Cyanid übergeht. *Bsch.*

Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M. Verfahren zur direkten Darstellung von Cyanalkalien aus Alkalimetall, Ammoniak und Kohle. [D. R.-P. Nr. 149678, Zusatz zu D. R.-P. Nr. 126241][3]). — An Stelle des gemäß Patent Nr. 148046[4]) in fester Form zu verwendenden C führt man hier denselben in Form von flüssigen oder gasförmigen C-Verbb. zugleich mit dem NH_3 durch das gleiche oder ein getrenntes Einleitungsrohr in das geschmolzene Alkalimetall. *Bsch.*

[1]) Patentbl. 25, 254. — [2]) Daselbst, S. 203. — [3]) Daselbst, S. 513. — [4]) Vgl. das vorige Referat.

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Verfahren zur Darstellung von Calciumcyanamid. [D. R.-P. Nr. 150878][1]). — Calciumcarbidbildungsgemische werden bei einer Temperatur, die oberhalb der zur N-Aufnahme durch Calciumcarbid erforderlichen Temperatur, aber noch unterhalb der Carbidbildungstemperatur liegt, vorteilhaft bei etwa 200°, mit N behandelt. Zweckmäßig wird hierbei dem Carbidbildungsgemisch eine größere C-Menge, als zur Bildung des Carbids erforderlich wäre, event. in organisch gebundenem Zustande, zugesetzt. *Bsch.*

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel. [D. R.-P. Nr. 152260][2]). — Die durch Einw. von N auf Carbide oder Carbidbildungsgemische der alkalischen Erden in der Hitze z. B. gemäß D. R.-P. Nr. 108971 [3]) erhältlichen Prodd. sollen als Düngemittel dienen. *Bsch.*

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin. Künstliches stickstoffhaltiges Düngemittel. [D. R.-P. Nr. 154505, Zusatz zu Nr. 152260][4]). — Die im Patent Nr. 152260 [5]) genannten Einwirkungsprodd. von N auf Carbide bzw. Carbidbildungsgemische sollen als künstliches Düngemittel nach vorheriger Entfernung des Carbidmetalls verwendet werden. *Bsch.*

The Ampere Electro-Chemical Co., Portchester, V. St. A. Verfahren und Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden. [D. R.-P. Nr. 149594][6]). — Eine Mischung von Ca-Carbid und grob gekörntem Koks wird in einem elektrischen Ofen erhitzt, wodurch das Carbid zum Schmelzen gebracht und Koksteilchen umhüllt werden. Hierauf behandelt man die Masse unter Abkühlen derselben unter den Smp. des Carbids, und zwar so weit, daß das Carbid gerade erstarrt, in ihrem porösen Zustande mit N. *Bsch.*

H. C. Woltereck, London. Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff aus Ammoniak und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverbindungen unter Benutzung einer Kontaktsubstanz. [D. R.-P. Nr. 151130][7]). — Die zur Verwendung gelangenden Gase müssen unter völligem Ausschluß von H_2O benutzt werden. *Bsch.*

H. Mehner, Berlin. Verfahren zur Darstellung von Stickstoff, insbesondere Cyanverbindungen aus Luftstickstoff, Kohle und Alkali oder Erdalkali. [D. R.-P. Nr. 151644][8]). — Ein geschmolzenes Metall oder eine glutflüssige Schlacke, welche vorzugsweise zugleich das stickstoffbindende Alkali oder Erdalkali enthält (z. B. eine wasserglashaltige Masse), oder sonst eine gleichartige erhitzte Masse läuft durch den mit Generatorgas gespeisten und mit Kohle oder im Bedarfsfalle mit Kohle und Alkali bzw. Erdalkali beschickten Reaktionsraum und bringt demselben die erforderliche Wärme. *Bsch.*

W. Feld, Hönningen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Baryumoxyd und Cyaniden bzw. Rhodanaten unter Benutzung von Kapseln. [D. R.-P. Nr. 149803][9]). — Benutzt man beim Brennen eines Gemisches aus $BaCO_3 + C$ runde Kapseln, so werden dieselben an der vorderen Seite zu stark erhitzt, während die Rückseiten kühler bleiben. Der

---

[1]) Patentbl. 25, 778. — [2]) Daselbst, S. 1089. — [3]) Daselbst 21, 434. — [4]) Daselbst 25, 1742. — [5]) Vgl. das vorige Referat. — [6]) Patentbl. 25, 564. — [7]) Daselbst, S. 779. — [8]) Daselbst, S. 904. — [9]) Daselbst, S. 564.

Kapselinhalt wird dabei ungleichmäßig verändert. Dies wird dadurch vermieden, daß man Kapseln mit ovalem Querschnitt verwendet, und zwar stehende Kapseln. Die folgende Reihe wird dann stets in die Zwischenräume der vorhergehenden eingesetzt. Um ein gleichmäßiges Erhitzen der Kapseln zu erreichen, sind die Kapselwände an den Spitzseiten verstärkt. *Bsch.*

J. W. Swan, London, und J. A. Kendall, Streatham. Vorrichtung zur Darstellung von Cyaniden. [D. R.-P. Nr. 150088] [1]). — Bei dieser zur Darst. von *Cyaniden* dienenden Vorrichtung ist das aus Ni oder Co hergestellte Reaktionsgefäß in einem von H durchströmten Mantelgefäß angeordnet und am Vorderende für den Austritt der Cyanidschmelze mit einem abwärts geneigten rohrförmigen Fortsatz aus Ni oder Co versehen, der aus dem Mantelgefäß nach außen ragt. Das nach außen ragende Ende des Fortsatzes besteht aus Stahlrohr oder Nickelstahlrohr, und zwar sind die Rohrteile derart miteinander verbunden, daß ihre Verbindungsstelle noch im Bereich des H-Stromes liegt. *Bsch.*

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co, Elberfeld. Verfahren zur Darstellung von Cyanacetylcyanamid. [D. R.-P. Nr. 151597] [2]). — Die in der Methylengruppe durch Metalle substituierten Cyanessigester (K- oder Na-Cyanessigester) reagieren sehr glatt mit Cyanamid unter Bildung von Alkalimetallverbb. des *Cyanacetylcyanamids* (CN) $.CH_2.CO.NH.CN$. Das neue Prod. ist technisch wichtig als Ausgangsmaterial zur Darst. von Pyrimidinderivaten. *Oett.*

Walter Feld. Die Auswaschung des Cyans aus dem Gase [3]). — Im Anschluß an die eigenen Untersuchungen des Vfs. über die Auswaschung des *Cyans* [4]) wendet sich Vf. gegen diejenigen Cyangewinnungsverfahren, welche zum Waschen als Alkali das im Gase vorhandene Ammoniak zusammen mit Eisensulfatlsg. benutzen (Verfahren von Bueb, Wilton, Knublauch). Er kommt zu dem Ergebnis, daß das Ammoniak-Cyanwaschverfahren einen Cyanschlamm liefert, welcher etwa zur Hälfte aus l., zu einem Viertel aus unl. Eisencyanammonium-Doppelsalz und zu einem Viertel aus unl. Eisencyanür besteht. Es besteht weiterhin die Gefahr, daß entsprechend dem Sauerstoffgehalt des Gases Cyanverluste durch Rhodanbildung entstehen. Die Form, in welcher der Ammoniak-Cyanschlamm gewonnen wird, ist eine für die weitere Verarbeitung ungeeignete. *L.*

John McDowall. Volumetrische Bestimmung des Cyanwasserstoffs [5]). — Vf. titriert den *Cyanwasserstoff* mit ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg. und weist nach, daß die Ggw. von Chloriden die Titration nicht beeinträchtigt. Deshalb zieht er sein Verfahren der Ag-Methode vor, zumal auch der Endpunkt der Titration durch das Auftreten der blauen Farbe der Cu-Lsg. sehr scharf und seine Methode viel wohlfeiler ist. Besonders empfiehlt Vf. sie als schnelle und genaue Prüfung des zur Goldextraktion verwendeten KCN. *Si.*

Domenico Ganassini. Über die Blausäure und ihren toxikologischen Nachweis [6]). — Über die physiologischen Wirkungen der *Blau-*

---

[1]) Patentbl. 25, 904. — [2]) Daselbst, S. 965. — [3]) J. f. Gasbel. 47, 132—136, 156—159, 179—184. — [4]) Daselbst 1902, S. 933. — [5]) Chem. News 89, 229. — [6]) Boll. della società med.-chirurgica di Pavia, 29 SS.; Ref. Chem. Centr. 75, II, 718—719.

säure sind die Ansichten noch geteilt. Nach Versuchen an Kaninchen kann HCN streng genommen nicht als hämatisches Gift aufgefaßt werden. Zwar existiert nach Kobert eine Verb. derselben mit dem Methämoglobin des Blutes, und bei Ggw. von viel HCN treten nach einiger Zeit im Kadaver die Rkk. von Cyanhämoglobin auf. Jedoch ist der Nachweis im Blut äußerst schwierig, im Gehirn — hier selbst bei großer Dosierung des Giftes — niemals zu führen. Überhaupt lassen sich Mengen, die gerade zum Tode führen, chemisch nicht ermitteln; nur im Überschuß angewandte HCN, die sich ziemlich lange unverändert erhält, ist nachweisbar. Verschiedene Methoden zum Nachweis der HCN werden besprochen. Bei der umgeheuer schnellen Einw. der HCN auf die Zellen der Lebenszentren, insbesondere auf die „nervösen Zellen", entstehen bislang unbekannte Verbb. Schauensteins Annahme, daß HCN ganz oder teilweise in Ammoniumformiat übergehe, hält Vf. für unwahrscheinlich, vermutet dagegen eine Umwandlung in Uroxanthinverbb. bzw. in Xanthin oder Monomethylxanthin. *Si.*

Grossmanns Cyanide Patents Syndicate, Harpurhey, Manchester. Verfahren zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden. [D. R.-P. Nr. 150551] [1]). — Der beim Zerlegen von Ferrocyaniden mittels einer Säure entstehende unl. Niederschlag von Ferrocyaneisensalz wird durch Kochen mit Alkali unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft in Ferrocyanidsalz zurückverwandelt, zum Zwecke, das unl. Ferrocyaneisensalz vollkommen in zur Verarbeitung auf *Blausäure* geeignetes Ferrocyanid und damit das ganze in dem als Ausgangsprod. benutzten Ferrocyanid enthaltene CN quantitativ in HCN bzw. Cyanid umzuwandeln. *Bsch.*

Grossmanns Cyanide Patents Syndicate, Harpurhey, Manchester. Verfahren zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden. [D. R.-P. Nr. 153358 [2]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 150551] [3]). — Man kocht den Niederschlag von Ferrocyaneisensalz mit Alkalicarbonat unter gleichzeitigem Durchleiten von viel Luft zwecks Rückverwandlung des Everittsalzes in Ferrocyanidsalz. *Bsch.*

Grossmanns Cyanide Patents Syndicate Ld., Harpurhey, Manchester. Verfahren zur Herstellung von Blausäure bzw. Cyaniden aus Ferrocyaniden. [D. R.-P. Nr. 156397] [4]). — Bei Rückverwandlung von Everittsalz (Ferrocyaneisenalkali) in Ferrocyanidsalz durch Oxydation wird die Behandlung des Ferrocyaneisensalzes mit den Oxydationsmitteln, wie HNO_3, $FeCl_3$, Ferrisulfat usw., unter gleichzeitigem Durchleiten überschüssiger Luft vorgenommen, um leichter vollkommene Umwandlung des Ferrocyaneisensalzes in Berlinerblau zu erzielen. Letzteres wird dann auf bekannte Weise durch Erhitzen mit Alkalihydrat, bzw. Carbonat oder den Hydraten der alkalischen Erden in Ferrocyanid übergeführt. *Bsch.*

W. Feld, Hönningen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff aus Eisencyanverbindungen. [D. R.-P. Nr. 147579 [5]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 141024]. — Bei dem Verfahren des Patentes Nr. 141024 hat sich gezeigt, daß bei Verarbeitung von Alkalieisen-

[1]) Patentbl. **25**, 717. — [2]) Daselbst, S. 1269. — [3]) Daselbst, S. 717. — [4]) Daselbst, S. 1877. — [5]) Daselbst, S. 21.

cyanverbb. die zur Zers. benutzten Quecksilberchloridlsgg. allmählich derart mit Alkalisalz angereichert werden, daß von Zeit zu Zeit diese Salze abgeschieden werden müssen. Dies ist zu vermeiden, wenn man an Stelle eines Eisencyanalkalis eine Eisencyanerdalkaliverb. verwendet, deren basischer Bestandteil mit den zur Dest. verwendeten Säuren ein unl. Salz gibt. *Bsch.*

Walter Feld, Hönningen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von Cyanverbindungen aus Cyan und Ammoniak enthaltenden Gasen. [D. R.-P. Nr. 151820] [1]). — Zur Gewinnung von *Cyanverbb.* werden die Cyan und Ammoniak enthaltenden Destillationsgase in eine Fl. geleitet, welche neben Eisenverbb. solche Salze enthält, deren Basen als Hydroxyde, Oxyde, Cyanide, Sulfide oder Carbonate beim Erhitzen Ammoniak auszutreiben vermögen. Besonders geeignet sind die Salze der Alkalien, Erdalkalien, des Magnesiums und des Manganoxyduls. Der Vorgang verläuft folgendermaßen: $2\,MgCl_2 + 4\,NH_3 + 6\,HCN + Fe(OH)_2 = Mg_2Fe(CN)_6 + 4\,NH_4Cl + 2\,H_2O$. *Sd.*

Administration der Minen von Buchsweiler, Buchsweiler i. E. Verfahren zur Gewinnung von Ferrocyannatrium aus einer Ferrocyancalciumlösung. [D. R.-P. Nr. 155806] [2]). — Das Verfahren beruht auf der Doppelumsetzung von *Ferrocyancalcium* und NaCl. *Bsch.*

R. Witzeck. Die Blaubestimmung im Rohcyan nach W. Feld [3]). — Vf. gibt das Wichtigste aus Felds [4]) umfangreicher Untersuchung von *Rohcyan* auf Blaugehalt kurz wieder und zeigt in Tabellen die gute Übereinstimmung der ausgeführten Analysen und deren beträchtliche, zum größten Teil auf Cyanverlust durch Rhodanbildung beruhende Differenzen gegen die älteren Methoden. *L.*

M. Stoecker. Über einen Bestandteil der Reinigungsmasse: Carbonylferrocyaneisen [5]). — Vf. behandelt die für die Bewertung der Reinigungsmassen brennende Frage, ob bei den gebräuchlichen Methoden der Berlinerblaubestimmung die obige Cyaneisenverb. mitbestimmt wird und welche Rolle sie bei der *Ferrocyankaliumfabrikation* spielt. Aus der Untersuchung ist zu entnehmen, daß bei den üblichen Methoden der Blaubestimmungen die Summe von Blau und Violett (Carbonylverb.) erhalten wird. Jedoch ist dies für die Bewertung der Reinigungsmasse völlig gleichgültig, da die in derselben enthaltenen Mengen äußerst gering sind, andererseits dieselben ohne Schwierigkeit in einfache Ferrocyanverbb. übergeführt werden können. Dies geschieht bereits zum großen Teil während der Fabrikation infolge der leichten Zersetzlichkeit der Carbonylverbb. Die letzte Mutterlauge bei der Ferrocyankaliumfabrikation, die noch große Mengen Ferrocyankalium neben *Carbonylferrocyankalium* enthält, kann mit Fe_2Cl_6 gefällt werden. Der Niederschlag wird filtriert und das resultierende Gemisch nach Lindemannschem Patent auf Ferrocyankalium verarbeitet. Man zersetzt das Gemisch mit Alkali, filtriert vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd ab, bringt das Filtrat zur Trockne und schmilzt mit Fe-Pulver. *L.*

Ch. Coffignier. Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Preußischblau [6]). — Die Handelsblaue sind durch $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaCO_3$,

[1]) Patentbl. 25, 1017. — [2]) Daselbst, S. 1877. — [3]) J. f. Gasbel. 47, 545—547. — [4]) Daselbst 46, 561 ff; JB. f. 1903, S. 461 f. — [5]) J. f. Gasbel. 47, 338—342. — [6]) Bull. soc. chim. [3] 31, 391—396.

Kaolin, Tonerde und Stärke verunreinigt. Die Blaue lösen sich in einem Gemisch von gleichen Volumteilen konz. HCl und A.A. der Fettreihe, besonders verwendet Vf. Propyl-A. Die Verunreinigungen bleiben dabei teils zurück, teils gehen sie in Lsg. Aus diesen werden die Blaue durch W. in reinem Zustande gefällt. Die Niederschläge werden auf gewogenen Filtern gesammelt, einmal mit W. und dann mit A. völlig ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Die zur Ausfällung des Farbstoffes erforderliche Menge W. hängt von dem Gehalt der Lsg. an Blau ab. Bei Lsgg. geringer Konz. ist eine beträchtlich größere Menge W. notwendig als bei höher konz. Lsgg. Die erforderliche Menge W. zwischen 0,1- und 2,0%iger Lsg. verhält sich wie 79,0 : 2,5. *Si.*

K. A. Hofmann, O. Heine und F. Höchtlen. Über die blauen Cyanverbindungen [1]). — In W. l. und unl. *Berlinerblau*, dargestellt bei 15° aus Ferrocyankalium und Ferrisalz, und in W. l. und unl. *Turnbullsblau*, bei gleicher Temperatur dargestellt aus Ferricyankalium und Ferrosalz, sind identisch. Die l. Salze sind Ferrikaliumsalze des *Ferrocyanwasserstoffs*, die unl. Ferrisalze derselben Säure. Letzteren kommt die Formel $(Fe^{II}Cy_6)_3Fe_4^{III} + 10\,H_2O$ zu, ersteren $(Fe^{II}Cy_6KH_2){-}Fe^{III}(OH)_2$, deren Polymeres, $KH{=}(Fe^{II}Cy_6){<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{Fe^{III}OH}{Fe^{III}OH}}{>}(Fe^{II}Cy_6){=}KH$, Williamsons Violett ist. Da das W. der Salze allen Trockenmitteln widersteht, gehört es zur Konstitution. Das extraradikale Ferrieisen ist daher nicht vollständig an die Ferrocyangruppe gebunden. Aus dem Verhalten der Salze gegen H_2O_2 wird geschlossen, daß im Komplex nur Ferroeisen enthalten ist. Die in derselben Weise bei Siedehitze erhaltenen Niederschläge sind Gemische, sie nähern sich in ihren Rkk. Williamsons Blau und enthalten gleich diesem bedeutende Mengen Alkali. Um den Einfluß des gebundenen W. auf die Konstitution der Salze zu untersuchen — es entweicht beim Erhitzen der Salze von 100° ab Cyan vor dem W. — wurden unter Ausschluß jeder Spur desselben durch Einw. von Ferrocyanwasserstoff auf Ferrichlorid in A. blaue Niederschläge gewonnen, die den aus wäss. Lsg. entstandenen Fällungen nach Aussehen und Verhalten gleichen. Sie entsprechen aber nicht den normalen Salzen des Ferrocyanwasserstoffs, sondern durch Hinzutreten von Chlor, Wasserstoff und A. — dieser ist so fest gebunden, daß monatelanges Trocknen im Vakuum über P_2O_5 keine Veränderung bewirkt — wird auch hier die vollständige Bindung der extraradikalen Ferriatome an den Cyankomplex verhindert, wodurch die obigen Formeln gestützt werden. *Si.*

A. Gutbier. Notiz, betreffend eine Reaktion des Ferrocyankaliums [2]). — Aus einem Gemisch von *Ferrocyankalium* und salzsaurem Phenylhydrazin in wäss. Lsg. scheidet sich beim Erwärmen, indem die Fl. sich hellbraunrot bis dunkelrot färbt, unter Entw. von N und HCN ein gelblichgrüner Niederschlag aus. Aus der überstehenden Fl. läßt sich durch Wasserdampf ein dunkelgefärbtes Öl ausblasen, das in Ä. ll. ist. Es erstarrt zu einem hellroten Körper, Smp. 45°. Mit konz. H_2SO_4 färbt das Öl sich zunächst hellgrün und wird schließlich unter Abscheidung einer kristallinischen Masse braun. *Si.*

---

[1]) Ann. Chem. **337**, 1—36. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 61—62.

H. von Hayek. Über die Elektrolyse einiger Kaliumdoppelcyanide [1]). — Vf. untersucht zuerst die Elektrolyse von *Ferrocyankalium*, welches sich in K_4 und $FeCy_6$ spaltet. $FeCy_6$ oxydiert sekundär den überschüssigen Elektrolyten zu K_3FeCy_6. Die günstigsten Bedingungen, unter denen möglichst vollständige Oxydation zu K_3FeCy_6 eintritt, sind Rührung an der von der Kathoden-Fl. getrennten Anoden-Fl., Sorge für Alkalität der Anoden-Fl., Anwendung eines Anodenraumes, der das Doppelte des Kathodenraumes beträgt, und einer Anode mit großer Oberfläche. Die Arbeitsmethode wird beschrieben. Bei Anwendung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln kann eine Stromausbeute von 100 Proz. erzielt werden. Die Konz. des Elektrolyten ist dabei innerhalb weiter Grenzen ohne Einfluß. Aus seinen Versuchen über den Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute zieht Vf. den Schluß, daß bei Überschreitung einer bestimmten Grenze der Stromdichte bei konstanter Konz. sekundäre Prozesse eintreten, deren Intensität sich rasch steigert, und daß diese Grenze sich mit steigender Konz. erweitert. Die sekundären Prozesse werden besprochen; es handelt sich um 1. Zers. von H_2O durch die Anionen $FeCy_6$, 2. Zers. des gebildeten K_3FeCy_6, 3. Zers. von KOH. — Vf. gibt eine Übersicht von Untersuchungen, welche die *Kaliumdoppelcyanide von Mn, Ni und Co* behandeln. Die Ni-Verb. ist als ein richtiges Doppelsalz zu betrachten, während die Doppelcyanide von Mn und Co sich von Säuren $H_4X''Cy_6$ und $H_3X'''Cy_6$ ableiten. Im Gegensatz zum Fe sind hier aber die niedrigen Oxydationsstufen sehr unbeständig. *Ba.*

Edmund H. Miller und M. J. Falk. Änderungen in der Zusammensetzung einiger Ferrocyanide des Cadmiums und Zinks nach der Fällung [2]). — Vff. bestätigen Warings [3]) Ansicht, daß bei Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ zu einer schwach salzsauren NH_4Cl-haltigen Cd-Lsg. ein Salz von der Zus. $Cd(NH_4)_2Fe(CN)_6$ entsteht, und finden ferner, daß dagegen beim Einlaufenlassen einer Cd-Lsg. in eine Eisencyanlsg. ein Salz sich abscheidet, das der Zus. $Cd_5(NH_4)_7K_3[Fe(CN)_6]_5$ entspricht und zunächst als ein Gemisch von $3\,CdK_2Fe(CN)_6$ und $7\,Cd(NH_4)_2Fe(CN)_6$ anzusehen ist. Daraus schließen Vff., wie auch aus den von Waring erhaltenen Resultaten, daß bei hoher NH_4-Ionenkonz. das Ammoniumsalz sich bildet, daß also folgende Gleichungen bestehen: $2\,CdK_2Fe(CN)_6 + 4\,NH_4OH = 2\,Cd(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 4\,KOH$ und $2\,Cd(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 4\,KOH = Cd_2Fe(CN)_6 + K_4Fe(CN)_6 + 4\,NH_4OH$. Diese Theorie ließ sich durch Versuche weiterhin stützen, jedoch verliefen die Rkk. nicht vollständig. Die Versuche wurden so angestellt, daß die beiden Niederschläge mit NH_4- oder K-Hydroxyd oder deren Cl-Salzen eine Woche bei 50° geschüttelt wurden. Bei der Ausfällung von Zn durch $K_4Fe(CN)_6$ in schwach salzsaurer, NH_4Cl-haltiger Lsg. entsteht folgendes Salz: $Zn_{15}(NH_4)_8K_2[Fe(CN)_6]_{10}$. Schüttelt man dieses eine Woche mit einer KCl-Lsg., so geht es in $Zn_3K_2(Fe(CN)_6)_2$ über. Diese Rk. ist reversibel: bei wiederum 8tägigem Schütteln mit NH_4Cl wird das erste Salz zurückgebildet. Diese Zn-Versuche bestätigen der Vff. Theorie beim Cd; diese vermuten, daß die erhaltenen Niederschläge keine Gemische, sondern

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 240—256. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 952—959. — [3]) Daselbst, S. 13.

bestimmte Verbb. sind. Für die Titration des Zn empfehlen Vff., in ammoniakalischer Lsg. zu arbeiten, da dabei das neutrale $Zn_2Fe(CN)_6$ entsteht, und als Indikator eine konz. citronensaure $FeCl_3$-Lsg. (Tüpfelprobe) anzuwenden, die $CuSO_4$ vorzuziehen ist. *Si.*

Thomas Ewan. Bestimmung von Cyanaten [1]. — Die Bestimmung von *Cyanaten* in den Cyaniden des Handels durch gemeinsame Fällung mit $AgNO_3$ und Lsg. des AgCNO in kalter 5- bis 7%iger HNO_3, worin AgCN nur in der Hitze l. ist, liefert keine genauen Resultate. Eine auf der Zers. der HCNO in wäss. Lsg. beruhende Methode, die Vf. eingehend schildert, wird durch die gewöhnlich im Handelscyanid vorkommenden Verunreinigungen nicht gestört und ergibt zwar nicht sehr genaue, aber doch befriedigende Resultate. Die Rk. verläuft nach der Gleichung: $HCNO + H_2O = NH_3 + CO_2$. *Si.*

A. Dubosc. Bestimmung von Sulfocyaniden in Gegenwart von Salzen, die mit Silbernitrat Fällungen geben [2]. — Die Oxydation des S der *Sulfocyanide* führt Vf. mit den Chlorlaugen aus, die bei der Elektrolyse reiner Chloride entstehen, wobei eine Lsg., die 18 bis 20 g wirksames Chlor pro Liter enthält, genügend stark ist. Zu der Sulfocyanidlsg. gibt man zunächst wäss. $BaCl_2$ und dann allmählich 50 ccm der Chlorlauge. Nachdem diese etwa 10 Minuten eingewirkt hat, säuert man mit HCl an, kocht auf und filtriert. Man verwendet so viel der Sulfocyanidlsg., daß 0,2 bis 0,4 g $BaSO_4$ zu erwarten sind. $BaSO_4 \times 0{,}2532 = SCNH$. *Si.*

Jar. Milbauer. Über die Einwirkung des Sulfocyankaliums auf Metalloxyde bei höheren Temperaturen [3]. — Zu 10 g geschmolzenem, reinem KCNS werden 2 g Schwermetalloxyd gefügt, wobei die Rk. gewöhnlich nach der Gleichung $MeO + KCNS = MeS + KCNO$ verläuft, wie beim PbO, ZnO, CdO, MnO, Bi_2O_3, MoO_3, Fe_2O_3. Die entstandenen Metallsulfide sind nur in wenigen Fällen kristallisiert, meist amorph. Oft bilden sich auch in geringen Mengen Doppelsulfide, z. B. $K_2Mn_3S_4$, die bereits in der Literatur bekannt sind. Die Rk. mit SnO_2 findet Vf. in 2 Phasen verlaufend: 1. bei niederer Temperatur: $2KCNS + SnO_2 = SnS + K_2S + 2CO + 2N$; 2. bei höherer Temperatur: $KCNS + K_2S + SnS = K_2SnS_3 + KCN$. Ähnlich beim CuO, wo zunächst Cu_2S entsteht. Aus der Schmelze von 1 g Cr_2O_3 und 10 g reinem KCNS kristallisierte ein bisher unbekanntes Doppelsulfid: *Kaliumsulfochromit*, $K_2Cr_2S_4$, kleine, metallglänzende, graugrüne Kristalle, in heißer HCl unl., in Königswasser l., in schwacher HNO_3 beim Erwärmen l. An der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig, durch Glühen zu SO_2 und Cr_2O_3 oxydiert. Mit $AgNO_3$ Rk. nach der Gleichung: $K_2Cr_2S_4 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2S_4 + 2KNO_3$. Da $K_2Cr_2S_4$ nur bei höherer Temperatur entsteht und hierbei das in der Schmelze zunächst gebildete K-Cyanat mit überschüssigem Sulfocyanid reagiert, so denkt sich Vf. die Bildung der Verb. in folgender Weise: $Cr_2O_3 + 3KCNS = Cr_2S_3 + 3KCNO$; $2KCNO + KCNS = K_2S + KCN + 2CO + 2N$; $Cr_2S_3 + K_2S = K_2Cr_2S_4$. Mit Ni- und Co-Oxyd

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 244—245. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 45—46; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1035. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 433—449.

wurden Verbb. erhalten, die der Formel $K_2Ni_{11}S_{10}$ und $K_2Co_{11}S_{10}$ entsprechen. Die Ni-Verb. ist dunkelgrün, die Co-Verb. schwarzgrau, beide metallglänzend, durch Schwefelammonium in der Hitze nicht verändert, in organischen Säuren, Alkalilaugen und 12%iger HCl unl., von Königswasser in der Kälte langsam, in der Wärme schnell gelöst, l. in HF und H_2SO_4 nur in der Wärme. In der Schmelze von 12 Tln. reinem KCNS und 3 Tln. durch Glühen von Uranylacetat dargestelltem Uranoxyd und 5 Tln. Schwefelblumen fanden sich schwarzschillernde, nadelförmige Kristalle von *Uranoxysulfid*, *Uranylsulfid*, UO_2S, in Königswasser, HNO_3 und Br-Wasser ll., in HCl in der Wärme l. *Si.*

J. H. Kastle und Claude Robert Smith. Die Oxydation der Sulfocyansäure und ihrer Salze durch Wasserstoffsuperoxyd [1]). — Daß *sulfocyansaures Ammonium* durch H_2O_2 sowohl in der Kälte wie auch bei Abwesenheit von Sauerstoffüberträgern zu $(NH_4)_2SO_4$ und HCN oxydiert wird, hatten bereits Kastle und Loevenhart [2]) gezeigt. In dieser Arbeit wird der Einfluß von verschiedenen O-Überträgern auf den Oxydationsverlauf, der Einfluß wachsender Mengen H_2O_2 und der der Temperatur messend verfolgt, indem die mit fortschreitender Oxydation ansteigende Acidität quantitativ durch Titration bestimmt wird. Da Phenolphtaleïn als Indikator diente, ließ sich das Ammoniumsalz nicht verwenden. Die Versuche wurden daher mit freier HCNS und ihrem K- und Ba-Salz angestellt. Sie lehren, daß die freie Säure allein oder in Ggw. von O-Überträgern schneller oxydiert wird als ihre Salze. Die Oxydation der Säure und ihrer Salze wird durch verschiedene Substanzen, besonders solche, die auf H_2O_2 zersetzend wirken, beschleunigt. Am wirksamsten erwiesen sich Chromalaun, Cu-Sulfat und -Nitrat, $FeSO_4$. Ni- und Co-Salze beschleunigen die Oxydation der freien HCNS auch beträchtlich und ziemlich gleich stark, die ihrer Salze aber nur wenig. Interessant ist, daß Platinmoor, MnO_2 und KJ, die die Oxydation vieler Körper durch H_2O_2 sonst sehr beschleunigen, hier als praktisch wirkungslos gefunden wurden. Des weiteren wurden Reaktionsordnung und -Geschwindigkeit bestimmt. Nimmt man den Prozeß nach der Gleichung: $HCNS + 3H_2O_2 = HCN + H_2SO_4 + 2H_2O$ verlaufend an, so liegt eine Rk. vierter Ordnung vor. Die experimentelle Bestimmung nach der van 't Hoffschen Methode liefert jedoch Zahlen, nach denen auf eine Rk. dritter Ordnung geschlossen werden muß. Der Prozeß verläuft demnach in zwei Phasen: $HCNS + 2H_2O_2 = HCN + SO_2 + 2H_2O$; $SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4$. Da es bekannt ist, daß wäss. SO_2 von H_2O_2 bei gewöhnlicher Temperatur momentan oxydiert wird, so hängt die H_2SO_4-Menge von der in gegebener Zeit gebildeten SO_2 vollkommen ab, und diese wird bestimmt durch den Reaktionsverlauf in der ersten Phase, der offenbar ein trimol. Prozeß ist. Daß bei der Oxydation des S und seiner Verbb. zunächst immer SO_2 entsteht, ist übrigens allgemein bekannt. — Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante ergab sich, für eine Rk. dritter Ordnung berechnet, genügende Konstanz. Erhöhung der Temperatur um 10° verdoppelte nahezu die Geschwindigkeit der Rk., was nach van 't Hoffs Gesetz über den Einfluß der Temperatur auf chemische Umwandlungen zu erwarten stand. *Si.*

[1]) Amer. Chem. J. **32**, 376—385. — [2]) Daselbst **29**, 397, 563.

E. Polacci. Erkennung der Rhodanwasserstoffsäure im Speichel [1]). — Mit Hilfe der Rk. $Hg_2Cl_2 + 2KSCN = Hg + Hg(SCN)_2 + 2KCl$ hat Vf. die Anwesenheit der ***Rhodanwasserstoffsäure*** im Speichel nachgewiesen. Es schied sich graues metallisches Quecksilber aus, und die Säure ließ sich mit $FeCl_3$ nachweisen. Der Bildung von schwarzem Oxydul infolge alkalischer Rk. des Speichels ist die Graufärbung nicht zuzuschreiben. Säuert man den Speichel an, so tritt ebenfalls Abscheidung von Quecksilber auf. Saure Fll. des Organismus. wie der Muskel- und Magensaft, reduzieren das Chlorür gleichfalls. *Gr.*

Silicium. Titan. Zirkon. Thor.

K. A. Kühne, Dresden. Verfahren zur Darstellung von Silicium und Bor in kristallinischer Form. [D. R.-P. Nr. 147871] [2]). — Ein Gemenge von O-Verbb. des Si oder B wird in Mischung mit Al und S zur Entzündung gebracht. *Bsch.*

A. Dufour. Bildung des Siliciumwasserstoffs SiH_4 aus den Elementen [3]). — Leitet man Wasserstoff über geschmolzenes *Silicium* und kühlt schnell ab, so ist dem Wasserstoff etwas SiH_4 beigemengt, wie die Fällung einer $AgNO_3$-Lsg. beweist. Aus $CuSO_4$-Lsg. fällt ein roter Niederschlag. Durch Kompression auf 20 atm. und Kühlung mit flüssiger Luft erhielt Vf. einen Tropfen SiH_4, dessen Siedepunkt auf thermoelektrischem Wege bei 160 mm Hg auf -116^0 gefunden wurde. Es vereinigt sich demnach H und Si in sehr geringer Menge oberhalb des Smp. des Siliciums, welches Resultat mit der thermochemischen Bildung des SiH_4 übereinstimmt [4]). *Gr.*

A. Dufour. Reduktion des Siliciumdioxyds durch Wasserstoff [5]). — Oberhalb des Smp. des SiO_2 vollzieht sich, wie experimentell nachgewiesen wurde, die umkehrbare Rk. $SiO_2 + 8H \rightleftarrows SiH_4 + 2H_2O$. Dieser Vorgang erklärt das Phänomen der Entglasung. *Gr.*

Em. Vigouroux. Bildung des Siliciumwasserstoffs aus den Elementen [6]). — Gegenüber den Versuchen von Dufour [7]) bemerkt Vf., daß er die Bildung des *Siliciumwasserstoffs* aus den Elementen bereits 1901 beschrieben hat [8]). *Gr.*

A. Dufour. Scheinbare Verflüchtigung des Siliciums im Wasserstoff [9]). — Bringt man *Siliciumwasserstoff* in eine Geißlersche Röhre und entzündet, so setzt sich das *Silicium* an den Wänden ab. Bei höherer Temperatur verschwindet der Beschlag und setzt sich in dem sogenannten dunklen Raum von Faraday ab. Es bildet sich hierbei SiH_4 aus den Elementen und zersetzt sich wieder im dunklen Raum, vielleicht durch Teilchen, welche von der Kathode fortgeschleudert werden. Während AsH_3 durch die Wärme zersetzt wird und sich As im kälteren Teile niederschlägt, bildet sich SiH_4 unter dem Einfluß der Wärme in dem heißen Teile der Röhre und erleidet darauf die oben

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 162. — [2]) Patentbl. 25, 143. — [3]) Compt. rend. 138, 1040—1042. — [4]) Berthelot, Thermochimie 1, 77. — [5]) Compt. rend. 138, 1101—1103. — [6]) Daselbst, S. 1168. — [7]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [8]) Procès verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, 18. Juli 1901. — [9]) Compt. rend. 138, 1169—1170.

beschriebene Zers. Die Verflüchtigung des Siliciums ist demnach nur eine scheinbare. *Gr.*

H. Moissan und F. Siemens. Einwirkung von Silicium auf Wasser unterhalb 100° [1]). — Amorphes und kristallisiertes *Silicium*, mit Wasser im Glasgefäß bei 95° 6 bis 12 Stunden behandelt, überzieht sich unter Wasserstoffentw. mit einer Schicht von Kieselsäurehydrat. In Platingefäßen tritt diese Erscheinung nicht auf, falls man nicht eine Spur NH_3 hinzusetzt, so wie man in Glasgefäßen die Bildung von Kieselsäure durch eine Spur HF verhindern kann. Es geht hieraus hervor, daß die geringe Menge freien Alkalis im Glase die Zers. im Sinne der Gleichung $Si + 2\,NaOH + H_2O = Na_2SiO_3 + 2\,H_2$ bewirkt. Das gebildete Silikat spaltet sich infolge von Hydrolyse in $Si(OH)_4$ und NaOH, so daß eine sehr geringe Menge freien Alkalis größere Mengen Silicium angreifen kann. In Quarzgefäßen tritt diese Erscheinung bei durch Dest. in Platingefäßen gereinigtem Wasser nicht auf. Bei genauen Atomgewichtsbestimmungen sollten sie deshalb stets an Stelle von gewöhnlichen Glasgefäßen benutzt werden. *Gr.*

Henri Moissan und F. Siemens. Über die Löslichkeit des Siliciums im Zink und im Blei [2]). — In einem Tiegel aus schwer schmelzbarer Masse wurde in einem elektrischen Widerstandsofen, dessen Temperatur sich regulieren ließ, geschmolzenes Blei und Zink in einer reduzierenden Atmosphäre mit Silicium gesättigt. Blei nimmt erst gegen 1200° *Silicium* auf, bei 1250° löst sich 0,024 Proz. Si, bei 1550° 0,780 Proz. Bei niedrigerer Temperatur und größeren Mengen Si werden vom Zink aufgenommen bei 650° 0,15 Proz. Si, bei 850° 1,62 Proz. Silicidbildung wurde nicht beobachtet. Das aus den geschmolzenen Metallen bei Temperaturerniedrigung ausgeschiedene Silicium war kristallisiert. *Gr.*

H. Moissan und F. Siemens. Über die Löslichkeit des Siliciums im Silber und über eine kristallisierte, in Flußsäure lösliche Modifikation von Silicium [3]). — Geschmolzenes Silber löst *Silicium* bedeutend leichter als Blei und Zink. Auf 100 Tle. Silber kommen bei 370° 3,22 Tle. Si, bei 1470° 41,46 Tle. Si. Das gelöste Silicium schied sich kristallisiert aus, erwies sich aber im Gegensatz zu der gewöhnlichen Modifikation teilweise löslich in HF. Der Gehalt an dieser Modifikation nimmt bei vollkommener Sättigung mit der Temperatur ab. Bei 370° sind 58,02 Proz. des Siliciums l. in HF, bei 1470° nur noch 16 Proz. Die besten Ausbeuten an der neuen Modifikation werden bei nicht völliger Sättigung erreicht; unter 2 Proz. siliciumhaltiges Silber gibt die neue Modifikation fast rein. Dünne, gelbe, durchsichtige Blättchen. $D^{20} = 2,42$ in Benzol. Die Löslichkeit in HF wird durch Erhitzen im H- oder N-Strom auf 1200° nicht geändert. Es liegt hier eine neue allotropische Modifikation des Siliciums vor. *Gr.*

F. A. Schulze. Die Elastizitätskonstanten und die Bruchfestigkeit des amorphen Quarzes [4]). — An einem Stabe aus geschmolzenem *Quarz*

---

[1]) Ber. **37**, 2395—2397; Compt. rend. **138**, 939—941; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1012—1014. — [2]) Ber. 37, 2086—2090; Compt. rend. **138**, 658—661; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1008—1012. — [3]) Ber. **37**, 2540—2544; Compt. rend. **138**, 1299—1303; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1014—1018. — [4]) Ann. Phys. [4] **14**, 384—388.

wurden folgende für die Erklärung der großen Widerstandsfähigkeit desselben gegen schroffe Temperaturänderungen wichtige Konstanten gemessen: Elastizitätsmodul = 6338 kg pro qmm; Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdehnung μ = 0,260; Bruchfestigkeit: Minimalspannung = 6,83 kg pro qmm; n_D = 1,4550 bei 21,3°; D.C. = 3,20. Elastizitätskonstante und Bruchfestigkeit sind von derselben Größenordnung wie beim Glase. *Gr.*

J. W. Gifford und W. A. Shenstone. Die optischen Eigenschaften der glasigen Kieselsäure [1]). — In Erwägung der Wichtigkeit, welche geschmolzene *Kieselsäure* für optische Zwecke gewinnen wird, messen die Vff. bei zwei auf verschiedene Art hergestellten Prismen aus geschmolzener Kieselsäure, deren Herstellung ausführlich beschrieben wird, den Brechungsexponenten für verschiedene Wellenlängen und geben die Brennlängen für bestimmte achromatisierte Kombinationen von geschmolzener Kieselsäure mit Fluorit an. Die Brennlängen sind ziemlich unabhängig von den Wellenlängen. Prismen aus geschmolzener Kieselsäure sind leichter optisch gleichmäßig herzustellen als solche aus Glassätzen. *Gr.*

N. M. von Wittorf. Über die Wirkung von Kieselsäureanhydrid auf die Schmelzen der Alkalicarbonate [2]). — Zwischen den Carbonaten der Alkalimetalle und *Kieselsäureanhydrid* besteht ein von der Temperatur und der Natur des Alkalimetalles abhängiges Gleichgewicht. Die Vertreibung von CO_2 aus der Silikatschmelze läßt sich bei größerem Druck wieder rückgängig machen. Mit Zunahme des Druckes und Erniedrigung der Temperatur steigt die Menge der CO_2 in den Schmelzen. Die Carbonate der Alkalimetalle von K, Rb, Cs lassen sich durch Zusammenschmelzen mit SiO_2 nicht quantitativ in Metasilikate R_2SiO_3 überführen, da die Zers. dieser Carbonate nicht vollständig ist und dieselben zu flüchtig sind. Die Zersetzlichkeit der Carbonate in Oxyd und CO_2 nimmt ab vom Lithium zum Cäsium, während die Flüchtigkeit in umgekehrter Reihenfolge steigt. Der Gehalt an freiem Oxyd beim Erhitzen wurde bei den Carbonaten von Li, K, Na quantitativ bestimmt. Die Affinität der Oxyde zum Kohlendioxyd steigt mit dem Molekulargewicht. *Gr.*

Emil Baur. Systeme von Kieselsäure und Flußsäure [3]). — Daubrée [4]) hatte die Bildung von Quarzkristallen bei der Einw. von Fluorsiliciumgas auf Wasserdampf im rotglühenden Rohr zur Erklärung der Zinnerzgänge herangezogen. Im Hinblick auf diese geologisch interessanten Fragen studiert Vf. die Dynamik der Rk. zwischen H_2O und SiF_4. — I. *Die Dampfdichte der Kieselfluorwasserstoffsäure* $H_2Si.F_6$.

Temperatur	23°	23°	31,5°	31,5°	42°	42°
p (Druck in mm Hg)	681	1328	712	1335	745	1353
Molekulargewicht	82,4	83,2	81,4	82,6	80,2	82,0

Unter diesen Umständen ist über die Hälfte der *Kieselflußsäure* zerfallen. — II. *Dampfdichte der Flußsäure.* Aus Versuchen von Thorpe und Hambly [5]) berechnet Vf., daß im Dampfe mindestens 4 Molekülgattungen

[1]) Lond. R. Soc. Proc. 73, 201—208. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 186—196. — [3]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 483—503. — [4]) Etudes de géologic expérimentales. — [5]) Chem. Soc. J. 55, 163; JB. f. 1889, S. 129.

HF, H_2F_2, H_3F_3, H_4F_4 angenommen werden müssen. — III. *Darst. der wässerigen Kieselflußsäure.* Von 13,3 Proz. an ätzt die Säure Glas beim Verdampfen. In der Kälte entsteht ein wasserreiches noch nicht untersuchtes Hydrat. — IV. *Das Gleichgewicht* $SiO_2 + 4\,HF_4 \rightleftarrows SiF_4 + 2\,H_2O$. Unter der Annahme, daß im Dampfe keine wesentlichen Mengen von H_2SiF_6 vorhanden sind, berechnen sich die Konstanten $K = \frac{C_{SiF_4}X\,.\,C^2_{H_2O}}{C^4_{HF}}$ zu $163\,.\,10^{-7}$ bei 104^0 und $540\,.\,10^{-5}$ bei 270^0. Die genügende Konstanz zeigt die Berechtigung des Ansatzes. — V. *Wärmetönung der Rk.* $SiO_2 + 4\,HF \rightleftarrows SiF_4 + 2\,H_2O$. Das Gleichgewicht verschiebt sich mit steigender Temperatur nach links, die Wärmetönung ist positiv. Die Bildungswärme von SiF_4 ist 8345 cal. bei konst. Druck und Zimmertemperatur. Der frühere kalorimetrisch im Gegensatz zum dynamisch gewonnenen Wert ist dreimal so groß, kann jedoch nicht den gleichen Wert beanspruchen. Aus den Versuchen läßt sich für jedes Gemisch von SiO_2 und HF unter irgendwelchen bekannten Druck-, Temperatur- und Konzentrationsverhältnissen der Zustand desselben bestimmen. *Gr.*

Julius Petersen. Über den qualitativen Nachweis der Kieselsäure [1]). — Die von Daniel [2]) benutzte Rk. zum Nachweis des Fluors, welche auf der Bildung des Siliciumfluorids und Zers. desselben durch W. beruht, wendet der Vf. umgekehrt zum Nachweis der *Kieselsäure* an. Als besonders praktisch erwies sich bei einem Kieselsäuregehalt, welcher zwischen 66 bis $^1/_2$ Proz. schwankte, bei Anwendung von $^1/_2$ g Substanz folgendes Verfahren. In einen kleinen Platintiegel wird die Substanz mit Kryolith und Schwefelsäure gebracht; der Tiegel wird in ein Reagenzrohr gesetzt, welches durch einen Stopfen, in welchen ein mit Asphaltlack versehener, unten verbreiterter Glasstab eingeführt ist, verschlossen ist. Am Ende des Glasstabes befindet sich ein Wassertropfen; Reagenzrohr und Glasstab sind mit einer 2 Vol.-Proz. Ricinusöl enthaltenden Kollodiumlsg. behandelt und dürfen nicht auf freier Flamme erhitzt werden. Zur Ausführung der Prüfung wird deshalb das Reagenzrohr mit dem Tiegel in Wasser von 50 bis 60^0 gebracht, so daß der Rand des Tiegels etwas über dem Niveau des Wassers hervorragt. Die Rk. tritt meist sehr schnell ein und zeigt die Anwesenheit der Kieselsäure an der Trübung des Wassertropfens. *Gr.*

Ed. Donath. Zur Bestimmung der Kieselsäure neben Silikatgemischen [3]). — Bereits Lunge und Milberg [4]) hatten festgestellt, daß bei der Behandlung von Traß und Puzzolan mit 5- oder $10^0/_0$iger Sodalsg. neben *Kieselsäure* auch 0,2 bis 0,7 Proz. Al_2O_3 in Lsg. gehen. Vf. hat die gleiche Beobachtung bei norwegischem Feldspat, Kaolin, Natrolith, Chabasit, Stilbit, Analcim gemacht, indem bei der Behandlung dieser Mineralien mit $10^0/_0$iger Sodalsg. 0,10 bis 0,73 Proz. Al_2O_3 gelöst werden. Die in Lsg. gehenden Mengen an Al_2O_3 sind etwas größer, wenn diese Substanzen zuerst mit HCl (1 : 5) eingedampft, bei 110^0 C getrocknet, mit verd. HCl extrahiert und der nun erhaltene

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 619—623. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 302. — [3]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 561. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **10**, 393; JB. f. 1897, S. 671.

Rückstand mit Sodalsg. behandelt wird. Auf die in Lsg. gehenden Mengen von Al_2O_3 (bzw. Fe_2O_3) muß bei der Bestimmung der „verbindungsfähigen" SiO_2 in Silikatgemischen Rücksicht genommen werden. *Dz.*

Aschley. Kieselsäurebestimmung [1]). — Es werden einige prinzipiell nicht neue Vorschläge zur Bestimmung der *Kieselsäure*, speziell für die Analyse von Eisenerzen gegeben und auf die Notwendigkeit des Eindampfens zur Trockne und völliger Abscheidung von SiO_2 hingewiesen. *Gr.*

C. Friedheim. Über die Bestimmung von Kieselsäure bei Gegenwart von Wolframsäure [2]). — Die Trennung von *Kieselsäure* und WO_3 gelingt scharf und schnell, wenn man das Gemenge beider Säuren in einem Strome trockenen HCl-Gases erhitzt, wodurch WO_3 verflüchtigt wird, während SiO_2 zurückbleibt. Es wird die Anwendung dieser Methode bei der Analyse von Wolframstahl kurz erörtert. *Bsch.*

Eduard Jordis und E. H. Kanter. Beiträge zur Kenntnis der Silikate. IV [3]). — Eine Nachprüfung früherer Ergebnisse bei den Erdalkalisilikaten ergab Übereinstimmung mit den früheren Angaben. In der Hitze in Ätzbaryt gelöste *Kieselsäure* gibt Metasilikat $BaSiO_3H_2O$, während die Werte für die Strontiumsilikate abhängig von der Menge des Strontiumhydroxyds sind und für die Formeln $^1/_3$ bis $^2/_3$ SrO auf 1 Mol. SiO_2 stimmende Werte ergaben, während der W.-Gehalt stets unter 1 Mol. H_2O lag. Neuere Versuche über Kalksilikate, aus Kieselsäure und Kalkwasser erhalten, ergaben eine Verb. von der Formel $^2/_3$ Mol. CaO auf 1 Mol. SiO_2 und 1,25 Mol. H_2O. Bei Zusatz von $CaCl_2$ zum Kalkwasser und Kochen mit SiO_2 bildete sich ein Cl-haltiges kalkreicheres Silikat, jedoch wird der Wert für das Metasilikat (1 Mol. SiO_2 : 1 Mol. CaO) nicht erreicht; wie der Kalkgehalt, so steigt auch der W.-Gehalt dieser Verbb. Die Zus. der Verbb. ist auch abhängig von der Kochzeit und nähert sich nach längerem Kochen dem Metasilikat. Aus Barytwasser und SiO_2 in der Kälte wurden Verbb. mit in Maximo $^2/_3$ Mol. BaO auf 1 Mol. SiO_2 erhalten, häufig entstand die Verb. 2 BaO 3 SiO_2 9 H_2O. Die Versuche von W. Wohl [4]), der aus Quarz in der Kälte mit Barytwasser Kristalle von $BaSiO_3$ 6 H_2O erhalten haben will, konnten die Vff. nicht bestätigen. Vff. heben besonders die Bedeutung äußerer Umstände für die Bildung der Silikate hervor und erklären die Theorie über die Konstitution derselben zurzeit für unmöglich. *Gr.*

M. Vučnik. Über das Verhalten von Silikaten im Schmelzflusse [5]). — Vf. bestimmte die Löslichkeit und Ausscheidungsfolge verschiedener Mineralien, hauptsächlich *Silikate*, indem er die Schmelzen bei den Löslichkeitsversuchen schnell, bei den Ausscheidungsversuchen langsam, eventuell unter Zugabe von Impfsubstanz erstarren ließ. Wie sich aus der Bildung ganz neuer Mineralien ergab, sind die Silikatschmelzen als dissoziierte Lsg. anzusehen; z. B. wurde Albit in Anorthit und Labrador verwandelt. Je schwerer l. ein Mineral bei tiefer Tem-

[1]) Chem. News 90, 274. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 407. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 418—432; vgl. bezüglich der früheren Mitteilungen JB. f. 1903, S. 471 f. — [4]) Zeitschr. Krist. 36, 156—160. — [5]) Centralbl. f. Min., Geol. u. Paläontol. 1904, S. 295—302, 340—346, 364—373; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1755.

peratur ist, um so leichter scheidet es sich aus. Vf. gibt die Ausscheidungsfolge verschiedener Mineralien an. Rasch erstarrte Mischungen (feste Schmelzlsgg.) zeigen eine Erniedrigung des Smp., jedoch sind die Gesetze von van 't Hoff-Raoult für verd. Lsgg. nicht anwendbar. *Gr.*

A. Brun. Über den Schmelzpunkt der Mineralien [1]). — Vf. hält im Gegensatz zu Vogt [2]) und Döltzer [3]) seine in einer ersten Mitteilung [4]) gemachten Angaben aufrecht und ergänzt sie durch neue Versuche. Außer dem Smp. des kristallisierten Silikats, welches beim Schmelzen ein Glas gibt (als Kolloid vom Vf. bezeichnet), müssen bei Smp.-Bestimmungen folgende Temperaturpunkte angegeben werden: I. Der Zerstörungspunkt der kristallisierten Struktur, der mit dem Smp. identisch ist oder nicht. II. Der Smp. des Kolloids, der tiefer liegt als der Smp. des kristallisierten Minerals. III. Der Kristallisationspunkt des Kolloids. IV. Der Punkt, an dem das pulverförmige Mineral zusammenbackt, der häufig viel tiefer als der Smp. liegt. Die 4 Temperaturpunkte, welche mit Hilfe einer kalorimetrischen Methode gemessen wurden, bestimmte Vf. beim Albit, Anorthit, Leucit, Peridot und Wollastonit. Ob die Kristalle und die gleich zusammengesetzten Kolloide gleiches Mol.-Gew. besitzen, obwohl sie sich in physikalischer Hinsicht (D., Härte, Struktur, Brechungsvermögen) und in sterischer, hinsichtlich der verschiedenen Angreifbarkeit durch sterische Agenzien unterscheiden, ist noch nicht festgestellt. *Gr.*

Charles Simmonds. Reduzierte Silikate [5]). — Vf. beschreibt ausführlich die Reduktionsprodd. verschiedener *Bleisilikate* im Wasserstoffstrom. Aus Metasilikat $PbSiO_3$ entsteht ein gegen Hitze und chemische Agenzien äußerst widerstandsfähiges Silicit $PbSiO_2$, ein schwarzes Pulver, welches nicht als ein Gemenge von met. Blei und Kieselsäure aufzufassen ist. Orthosilikat, Pb_2SiO_4, und Disilikat, $3\,PbO\,.\,2\,SiO_2$, welche mehr Bleioxyd als Kieselsäure enthalten, geben bei der Reduktion Gemenge von metallischem Blei und Silicit. Darauf beruht auch das Schwarzwerden von Flintglas in einer reduzierenden Flamme. Ähnliche Resultate wurden mit Silikaten des Kupfers, Nickels, Kobalts und Eisens erhalten, welche entweder reine Silicite oder Gemenge derselben mit Metall ergaben. *Gr.*

A. Granger. Das Glas. Seine chemische Natur. Seine Eigenschaften [6]). — Vf. berichtet über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von der Natur, Konstitution und den Eigenschaften *des Glases.* *Dz.*

F. Mylius. Über die Klassifikation der Gläser zu chemischem Gebrauche [7]). — Zur vergleichenden Prüfung der *Gläser* hat es sich bewährt, die störenden Einflüsse der Verwitterung durch eine 3tägige Vorbehandlung mit H_2O zu beseitigen und dann die Gläser zunächst einer 8tägigen Behandlung mit H_2O von 18°, darauf einer 3stündigen Behandlung mit H_2O von 80° zu unterwerfen. Die dabei in Lsg. gehenden Alkalien werden ausgedrückt in $^1/_{1000}$ mg Na_2O auf

[1]) Arch. ph. nat. **18**, 537—552. — [2]) Tschermaks Mitteilungen **22** (1903). — [3]) Die Silikatschmelzen. Über die Mineralbildung. Christiania 1903, I, 1904, II. — [4]) Arch. ph. nat. 1902; Ref. Chem. Centr. **74**, I, 732. — [5]) Chem. Soc. J. **85**, 681—685; vgl. auch JB. f. 1903, S. 472. — [6]) Bull. soc. chim. [3] **31**, I—XVIII. — [7]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 678—686.

100 qcm Oberfläche. Die so ermittelten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit oder Hydrolyse in der Zeiteinheit schwanken bei den einzelnen Glassorten um den 100fachen Betrag, erlauben also wohl, dieselben scharf zu charakterisieren. Vf. stellt an der Hand dieser Zahlen eine Tafel auf, in der die Gläser in 6 Klassen geteilt werden: A. Quarz. B. Wasserbeständige Gläser, z. B. Jenaer Glas 59'''. C. Resistente Gläser, z. B. Staßsches Glas. D. Härtere Apparatengläser, z. B. Jenaer Thermometerglas 16'''. E. Weichere Apparatengläser, z. B. Bleikristallglas. F. Mangelhafte Gläser. Die in Lsg. gehenden Alkalien, ausgedrückt in $^{1}/_{1000}$ mg Na_2O auf 100 qcm Oberfläche bei 18°/80°, sind bei A. — | —, bei B. 0 bis 4 | 0 bis 15, bei C. 4 bis 12 | 15 bis 45, bei D. 12 bis 36 | 45 bis 150, bei E. 36 bis 150 | 150 bis 600, bei F. über 150 | über 600. *Bsch.*

W. P. Bradley und A. W. Browne. Die Widerstandsfähigkeit von Glasröhren gegen Druck [1]). — Vff. untersuchten 7 verschiedene *Glassorten.* Die Widerstandsfähigkeit wird nach der Formel PB/W berechnet, wobei mit P der das Bersten bewirkende Druck, mit B die Bohrungsweite, mit W die Wanddicke von Glasröhren bezeichnet wird. Die Versuchsresultate sind in Tabellen und Diagrammen zusammengestellt. *Dz.*

G. T. Beilby. Die Wirkung gewisser Gase auf Glas in der Nähe erhitzter Metalle [2]). — Die Versuche bezwecken, die oberflächliche Zers. von *Glas* bei Bildung von SiO_2 und Na_2SO_4 in der Nähe erhitzten Platins in einer Atmosphäre von Verbrennungsgasen zu erklären. Die Versuche wurden mit Gasgemischen verschiedener Zus. durchgeführt. Von W. und CO_2 befreite Luft war ohne Einw., ebenso trockene CO_2. Feuchtigkeit greift das Glas in unmittelbarer Nähe des Metalls an. Der am meisten wirksame Bestandteil der Verbrennungsgase ist das SO_3. Die Wirkung des Pt ist nicht sicher klargestellt. Möglicherweise entsendet das Pt kleine Teilchen (Ionen), welche bei der Berührung mit dem Glase gleichzeitig als Kondensationskern für SO_3 wirken. *Dz.*

F. Haber und H. Schwenke. Über die elektrochemische Bestimmung der Angreifbarkeit des Glases [3]). — Die Angreifbarkeit des *Glases,* die bereits ein viel bearbeiteter Gegenstand ist, wird auf elektrochemischem Wege einer umfangreichen experimentellen Prüfung unterzogen. Auf Grund der vorliegenden Versuche zeigt es sich, daß die Prüfung eines Glases mit elektrochemischen Hilfsmitteln zu einer technischen Schnellmethode ausgestaltet werden kann, die auch ein Nichtchemiker auszuführen vermag. Dabei wird man zweckmäßig nach folgender Vorschrift vorgehen: Das mit kaltem W. sorgfältig ausgespülte Gefäß wird mit kohlensäurefreiem Leitfähigkeitsw. beschickt und 5 Std. auf 80° erhitzt. Stündlich ermittelt man die Stromstärken, welche zwischen zwei in die Flaschen eingesenkten Platinelektroden bei Einschaltung von 10, 20 und 30 Volt auftreten. Aus diesen Strommessungen wertet man die spez. Leitfähigkeit aus und erhält so die mittlere Lösungsgeschwindigkeit. Die so gefundenen Werte vergleicht man mit den

[1]) J. physic. Chemistry 8, 37—55. — [2]) Chem. News 90, 180—181. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 143—156.

entsprechenden Werten erprobter Flaschen und kann so die Qualität des Gefäßes beurteilen. *H. R.*

W. van Rijn. Alkalität von Medizinglas [1]). — Zur Prüfung der Alkalität von *Medizingläsern* empfiehlt Vf., die Gläser mit H_2O und verd. HCl auszuspülen, dann mit destilliertem W. aufzufüllen und 10 Tropfen Phenolphtaleïn (1 : 100) hinzuzugeben. Nach 14 Tagen darf keine Rotfärbung auftreten. *Gr.*

Ben Zin Meth Brzozdowce, Galizien. Ätzdruckfarbe zum Ätzen von Glas. [D. R.-P. Nr. 148 724] [2]). — Die *Ätzdruckfarbe* für Glas besteht aus einem streichbaren, sauren Gemisch von mit FNH_4 gesättigter konz. HF mit $MgCO_3$ und Dextrin, sowie gegebenenfalls unter Zusatz gewünschter Färbemittel. *Bsch.*

R. Frühling. Anleitung zur Ausführung der wichtigsten Bestimmungen bei der Bodenuntersuchung, zum Gebrauch im Laboratorium zusammengestellt. 2. Auflage [3]). — Die Aufgabe, die sich Vf. gestellt, „die hauptsächlichsten Einzeluntersuchungen der Bodenanalyse so zur Darstellung zu bringen, daß auch der weniger Geübte imstande ist, nach den gegebenen Vorschriften solche Arbeiten sicher und zuverlässig auszuführen", scheint sehr gut gelöst zu sein. Es werden Probenahme, mechanische Untersuchung, chemische Untersuchung, physikalische Untersuchung, Zusammenstellung und Verwertung der Ergebnisse eingehend besprochen. Ein Anhang beschreibt die Herstellung der erforderlichen Reagenzien. *A.*

Vincent Edwards. Notizen zur Schnellanalyse von Böden [4]). — Es wird vom Vf. in eindringlicher Weise auf die Bedeutung der chemischen Analyse zur Beurteilung und eventuellen Verbesserung eines Bodens hingewiesen. Die einzelnen Methoden zur Best. des W., der Phosphorsäure, des Eisens und Aluminiums wie des Stickstoffs bieten inhaltlich nichts Neues. *Gr.*

Otto Förster. Beitrag zur Bodenanalyse [5]). — Es werden einige Modifikationen der *Bodenanalyse* besonders für die Kalkbestimmung angegeben, die schneller und sicherer als die bisher üblichen ausführbar sein sollen. Ausführlich werden ferner die Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure, des Kaliums, Calciums, Magnesiums und Mangans besprochen. *Gr.*

Alfred Daniel Hall. Die mechanische Bodenanalyse und die Zusammensetzung der daraus erhaltenen Fraktionen [6]). — Die Methode der mechanischen *Bodenanalyse*, d. h. Analyse durch Teilen des Bodens in Fraktionen von verschiedener Feinheit, die teilweise durch Siebe, teils durch Absitzenlassen in stehendem, bzw. Schwemmen in fließendem W. erhalten werden, prüft Vf. an verschiedenen Bodenarten. Die von Schloesing [7]) vorgeschlagene vorherige Behandlung des Bodens mit Säure und nachher mit Ammoniak gibt ein richtigeres Bild der physikalischen Bodenbeschaffenheit als die direkte Bodenanalyse. Die flocken-

[1]) Pharm. Weekblad 41, 1025—1026; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1626. — [2]) Patentbl. 25, 367. — [3]) Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn. 8°. 31 Abbildungen. 84 Seiten. Geheftet 3 Mk. — [4]) Chem. News 89, 184. — [5]) Chemikerzeit. 28, 36—38. — [6]) Chem. Soc. J. 85, 950—963. — [7]) Compt. rend. 78, 1276; JB. f. 1873, S. 1045.

bildenden Salze werden hierdurch entfernt, ohne daß die Bodenbestandteile erheblich durch die Säure angegriffen werden. Bei sehr armen Böden verschwinden die Unterschiede der beiden Methoden praktisch. *Gr.*

K. Aso. Über organische Verbindungen der Phosphorsäure im Boden [1]). — Vf. hat sehr humusreichen *Boden* (mit 11 Proz. Humus) auf Schwefelsäure und Phosphorsäure, die sich durch kalte HCl (D. 1,15) extrahieren ließen, quantitativ untersucht. 3stündiges Erhitzen im Autoklaven ergab bedeutend größere Mengen beider Bestandteile als die Behandlung des rohen bzw. gebrannten Bodens, weshalb der Vf. einen Teil der Phosphorsäure als organisch in Form von Nucleïnen in Übereinstimmung mit Schmöger annimmt. Außerdem wurden geringe Mengen Lecithin gefunden. Als Quelle dieser organischen Verbb. kommen die Bakterienflora oder verwesende Pflanzenwurzeln in Frage. *Gr.*

J. H. Pettit und J. O. Schaub. Bestimmung von organischem Kohlenstoff im Boden [2]). — Mit Hilfe der Verbrennungsmethode von Parr [3]) haben Vff. unter Anwendung von Magnesium anstatt Schwefel als Oxydationszusatz verschiedene Böden mit geringem und bedeutendem Kohlenstoffgehalt untersucht. Ein Vergleich mit der gewöhnlichen CuO-Verbrennungsmethode ergab den Vorteil der Parrschen Bestimmung, da sie bedeutend leichter und schneller ausführbar ist. *Gr.*

J. M. van Bemmelen. Beiträge zur Kenntnis der Verwitterungsprodukte der Silikate in Ton-, Vulkan- und Laberitböden [4]). — Trotz zahlreicher Bodenanalysen ist die Zus. der Verwitterungsprodd. der *Gesteine*, aus denen die Ackererde besteht, fast unbekannt. Da die Untersuchungen von Verwitterungssilikaten meist in bezug auf die Kieselsäurebestimmung unrichtige Werte ergaben, besitzen sie keinen Wert. Zur völligen Abscheidung von SiO_2 behandelt Vf. die mit HCl behandelte Substanz hierauf mit verd. Alkali (1,04 spez. Gew.) bei 50° einige Minuten, wodurch das in Säuren unlösliche SiO_2-Hydrosol sich leicht löst. Vf. will eine Entscheidung folgender Fragen geben: Ist ein Verhältnis nach chemischen Äquivalenten in einfachen Zahlen oder ein unbestimmtes Verhältnis im Verwitterungssilikat zwischen SiO_2 und Al_2O_3 anzunehmen? Besitzen derartige Verbb. eine bestimmte Löslichkeit in Säuren und Alkalien? Sind alkalische Basen im Verwitterungssilikat enthalten? Inwiefern ist das Eisenoxyd frei, absorptiv oder chemisch gebunden im Boden? Bei Alluvialtonen und Böden vulkanischen Ursprungs, wie den Padasböden von Java, besteht kein einfaches Verhältnis zwischen SiO_2 und Al_2O_3. Die Lateritböden der Tropen sind häufig sehr kieselsäurearm, der Laterit der Seychellen enthält viel Hydrargyllit, $Al_2O_3 . 3H_2O$, und ist in Kalilauge reichlich löslich. Die Lateritböden enthalten häufig viel Eisenoxyd. Der Wassergehalt dieser Böden ist abhängig von der Kieselsäuremenge, die meist eine Herabminderung bedingt. Hydrargyllit ist wohl als das Endprodukt aus amorphen Verwitterungsprodukten anzusehen, nachdem die Kieselsäure verschwunden ist. Die alkalischen Basen sind zwar meist im Verwitterungssilikat vorhanden, jedoch nicht in genügender Menge und zu sehr variierend, als daß man chemische

[1]) Bull. of the College of Agric. Tokio 6, 277—284; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1428. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1640—1642. — [3]) Daselbst, S. 294. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 265—314.

Verbb. annehmen könnte, die Menge der Basen nimmt mit der Verwitterung ab. Das Wasser ist teils adsorbiert, teils chemisch gebunden, wie im Hydrargyllit und Goethit, Fe_2O_3 $3\,H_2O$. Ersterer verliert dasselbe bei 180°, Goethit bei 300°. Die Menge des Wassers in den Lateritböden ist abhängig vom Gehalt an Hydrargyllit. Bei der Untersuchung der Löslichkeit ist besondere Sorgfalt auf die gleichmäßige Behandlung gleicher Mengen Erde mit gleichen Säuremengen von gleicher Stärke zu gleichen Zeiten zu richten, weil sonst die Vergleiche nicht möglich sind. Das Eisenoxyd kann im Boden in verschiedenen Formen (im freien Zustande, als Bestandteil des Silikats und kristallinisch) vorkommen. In den Padasböden ist das Eisenoxyd nur lose zwischen den Bodenteilchen angeheftet. Mischkristalle von Al_2O_3 $3\,H_2O$ und Fe_2O_3 $3\,H_2O$ existieren wahrscheinlich nicht. Im Laterit vorhandenes Eisenoxyd enthält wahrscheinlich nur $^1/_2$ Mol. H_2O des schwach gebundenen W., während die kristallinischen Modifikationen wasserreicher sind. Die Plastizität der Alluvialtone ist um so größer, je stärker der Gehalt des Verwitterungssilikats ist, doch sind noch keine sicheren Beziehungen zwischen Plastizität und chemischer Zusammensetzung bekannt. Über die Konstitution der Verwitterungsprodd. kann man sich kein klares chemisches Bild machen, nur die Erscheinungen und Zustände beim Verwitterungsprozeß lassen sich beobachten. In einer Nachschrift erklärt Vf. die von Rohland [1]) gegebene Erklärung der Plastizität der Tone für nicht genügend. Es folgt eine große Anzahl von Analysen von verschiedenen Böden. *Gr.*

J. M. van Bemmelen. Die Absorption von Wasser durch Ton [2]). — Um zu beweisen, daß für Böden mit kolloidalem Ion dieselben Gesetze gelten wie für poröse und kolloidale Körper im allgemeinen, untersuchte Vf., I. ob die Erde bei jedem Wasserdampfdruck einen bestimmten W.-Gehalt zeigte (es wurde zwischen den Drucken 0 und 12 mm gesättigter Wasserdampf untersucht), II. ob die Absorption umkehrbar ist, III. ob die Absorptionsgeschwindigkeit kontinuierlich abnimmt, nachdem schon mehr absorbiert ist, dagegen kontinuierlich zunimmt, je nachdem weniger absorbiert ist. Es zeigte sich große Übereinstimmung mit den Gels. Der Absorptionsprozeß erwies sich als umkehrbar. Entwässerung und Wiederwässerung konnte beliebig wiederholt werden, doch tritt dabei Hysteresis auf, wie bei den kolloidalen Gels. Die Verdampfung mit W.-Dampf gesättigter Erde verläuft zuerst fast so schnell wie beim flüssigen W., nimmt aber bei einem Dampfdruck von 12,5 mm kontinuierlich ab und wird schließlich unendlich klein. Analog verläuft die Absorption der trockenen Erde zuerst sehr schnell und nimmt dann langsam ab. Über 110° erhitzte Substanz erleidet chemische Veränderungen und zeigt in der Absorption von W. keine Regelmäßigkeiten. Die bei der Absorption entwickelte Wärme ist abhängig, wie die Absorption selbst, von dem Grade, in welchem letztere stattgefunden. Außer der Hygroskopizität, der Menge W., welche die Tonteilchen aus gesättigtem W.-Dampf absorbieren, spielt auch die Wasserkapazität, d. h. die Menge W., welche von 100 Tln. trockener Erde aus flüssigem W. absorbiert

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 325—326; vgl. die folgenden Referate. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 314—324.

wird, eine Rolle. Bei den plastischen Tonen ist der Betrag dieser Größe besonders hoch. Eine Untersuchung dieser Größen wäre besonders für Lateritböden erwünscht. *Gr.*

Paul Rohland. Über das Faulen der Tone. I[1]). — In der durch zahlreiche Druckfehler entstellten Arbeit schließt sich Vf. der Ansicht von Légar an, daß durch das Faulen die Plastizität der *Tone* deshalb erhöht werde, weil die ursprüngliche alkalische Rk. der zwischen den Tonteilen befindlichen Lsg. infolge der Vergärung organischer Stoffe in eine saure Rk. übergehe. Versuche ergaben, daß Zusatz von Säuren oder Alkalien die Plastizität vermehrt, daß aber nur bei Zusatz von Säuren die Plastizitätsvermehrung eine bleibende ist, während nach Alkalizusatz die Plastizität allmählich zurückgeht. Salze wirken nur, insofern sie hydrolytisch gespalten sind. Zusätze von Kolloiden, Dextrin, Tonerdehydrat, Stärkekleister, Gerbsäure vermehrt die Plastizität der Tone. *Bdl.*

H. Hirsch. Verhalten von Ton in Salzlösungen[2]). — Vf. findet als „neue Eigenschaft" der *Tone*, daß beim Niedersinken von Ton in einer Chlorbaryumlsg. ein Teil des Salzes mitgerissen wird, sowie, daß die Menge von der Konz. der Lsg. und der Art des Tones abhängt. Vf. hat daraufhin noch andere Salze untersucht und gefunden, daß Pb- und Al-Salze ebenfalls stark zurückgehalten werden, geringer ist die Absorption der Strontiumsalze und noch kleiner die der Magnesium- und Calciumsalze. Alkalisalze werden mit Ausnahme des Carbonates nicht niedergerissen. Während die Chloride und Nitrate im allgemeinen absorbiert werden, wird kein lösliches schwefelsaures Salz zurückgehalten. *L.*

N. Schoorl. Tonanalyse[3]). — Zur Bestimmung des Al_2O_3-Gehaltes von basischem Al-Silikat bringt man 1 g der fein zerriebenen und bei 110° getrockneten Probe mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) in ein Einschmelzrohr, vertreibt durch $^1/_4$ stündiges Erhitzen im Wasserbade die CO_2 und erhitzt dann das zugeschmolzene Rohr 6 Std. auf 220°. Der mit W. verd. Rohrinhalt wird hierauf mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung versetzt, nach einigen Stunden erhitzt man zum Sieden, filtriert den Rückstand, welcher aus SiO_2, unangegriffenen Silikaten und Humussubstanzen besteht, glüht im Pt-Tiegel und wägt. Das Filtrat wird auf 100° aufgefüllt; in einem aliquoten Teile bestimmt man Fe, indem man mit Br oxydiert und dann das durch Fe-Salz aus JK-Lsg. ausgeschiedene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Ein zweiter Teil des Filtrats wird bei Siedehitze mit 1 Tropfen Lackmus und NH_3 bis zur alkal. Rk. versetzt, der Niederschlag von $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ hierauf filtriert, geglüht und gewogen. *Tr.*

Gustav Rauter. Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels[4]). — Im ersten Bändchen werden Glas- und Keramische Industrie besprochen, im zweiten Tonsteine, Quarzsteine, Gips und Isolierstoffe, Kalk und Mörtel, Cement, Schwemmsteine, Schlackensteine und Kitte. Der reiche Inhalt ist zwar in enge Form

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 325—336. — [2]) Tonind.-Zeitg. 28, 491—493. — [3]) Pharm. Weekblad 41, 26—30; Ref. Chem. Centr. 75, I, 541. — [4]) Leipzig, G. J. Göschen (Sammlung Göschen). Klein 8°. 24 Tafeln. I. 150 Seiten. II. 136 Seiten. 1,60 Mk.

gedrängt, aber trefflich dargestellt und umfaßt auch die neuesten Ergebnisse von Wissenschaft und Technik. *A.*

C. J. Franzek und Fr. X. Weigl, Charlottenbrunn i. Schl. Herstellung von Porzellan. [D. R.-P. Nr. 150160][1]). — Das *Porzellan* wird hergestellt aus Kaolin und einem Kieselschiefer, der bei Segerkegel 13 bis 14 schmilzt und SiO_2 als Hauptbestandteil neben CaO und Al_2O_3 als Flußmittel enthält. *Bsch.*

K. Müller, Lüneburg. Verfahren zur Herstellung von Cement. [D. R.-P. Nr. 150868][2]). — *Cement* wird in der Weise hergestellt, daß Gips mit $BaCl_2$ unter Zusatz einer zur Bildung von Oxychlorid geeigneten Base, wie MgO, PbO usw., vermengt wird. *Bsch.*

J. Abel, F. Janson und E. Rocke, Mannheim. Verfahren zur Herstellung gefärbten Sorelcementes. [D. R.-P. Nr. 151589][3]). — Gefärbter *Sorelcement* wird dadurch hergestellt, daß an Stelle der für die Färbung von Sorelcement in Betracht kommenden Metalloxyde die entsprechenden Metallchloride, fest oder in Lsg., verwendet werden, welche sich in der Masse zu Metalloxyden umsetzen. *Bsch.*

J. Abel, F. Janson und E. Rocke, Mannheim. Verfahren zur Herstellung von Sorelcement. [D. R.-P. Nr. 151974][4]). — Dieser *Sorelcement* soll erhalten werden, indem man gasförmige HCl auf gebrannten Magnesit einwirken läßt. *Bsch.*

J. Abel, F. Janson und E. Rocke, Mannheim. Verfahren zur Herstellung von Sorelcement. [D. R.-P. Nr. 154976][5]). — Der *Cement* wird hergestellt, indem kristallisiertes $MgCl_2$ unter Austreibung von HCl so lange erhitzt wird, bis ein gewünschtes Gemenge von MgO und $MgCl_2$ zurückbleibt. *Bsch.*

H. Passow, Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Cement aus Schlacke. [D. R.-P. Nr. 151228][6]). — Dieser *Schlackencement* wird in der Weise hergestellt, daß man glasige Schlacke, beispielsweise durch Druckluft geschreckte, oder getrockneten Hüttensand, deren Pulver mit CO_2 bei Ggw. von H_2O keine oder nur unwesentliche Einw. zeigt, mit entglasten Schlacken, beispielsweise bei wässeriger Lufteinw. bimssteinartig oder schwammig erstarrter Schlacke oder bis zur Entglasung geglühten, wassergekörnten Schlacken, mischt, auf deren Pulver der CO_2-Strom bei Ggw. von W. starke Einw. zeigen soll. *Bsch.*

C. v. Forell, Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Portlandcement durch Brennen von wassergekörnter Hochofenschlacke mit oxydierender Flamme. [D. R.-P. Nr. 151588][7]). — Die Herstellung geschieht in der Weise, daß die fertig gebrannte Schlacke unmittelbar nach dem Brennen oder unmittelbar aus dem Brennofen herauskommend, auf trockenem Wege plötzlich abgekühlt und schließlich fertig vermahlen wird. *Bsch.*

C. v. Forell, Hamburg. Verfahren zur Herstellung von Schlackencement. [D. R.-P. Nr. 153056][8]). — Dieser *Cement* wird hergestellt dadurch, daß man etwa 50 Proz. kalkhaltige, in Wasser gekörnte Schlacke

[1]) Patentbl. 25, 681. — [2]) Daselbst, S. 815. — [3]) Daselbst, S. 930. — [4]) Daselbst, S. 1041. — [5]) Daselbst, S. 1819. — [6]) Daselbst, S. 929; vgl. auch JB. f. 1903, S. 562. — [7]) Patentbl. 25, 930. — [8]) Daselbst, S. 1727.

in einem Brennofen bis zur Sintertemp. erhitzt, das gesinterte Prod. abkühlt und mahlt. *Bsch.*

C. Canaris jr. Hochofenschlacke und Cement im Lichte der Zulkowskischen Theorie[1]). — Vf. bespricht auf Grund der Zulkowskischen Theorie die Zus. der sog. Hydraulite (Dicalciummetasilikat, Calciummetasilikat, Kalkbaryummetasilikat, Kalkmagnesiummetasilikat, Dicalciumaluminat, Monocalciumaluminat, Dicalciumferrit). In einer Tabelle ist die empirische Formel, die Art der Wasseraufnahme, der H_2O-Gehalt des Hydrats und die Art der Erhärtung dieser Verbb. zusammengestellt. Nach der Zulkowskischen Theorie kann man die in einer Schlacke vorhandenen Verbb. bestimmen und ihrer Menge nach berechnen. Für Schlacke, Schlackencement, Portlandcement, Eisen-Portlandcement ist die Summe der Hydraulite tabellarisch zusammengestellt. Hiernach ist hochbasische Hochofenschlacke gleich in der Zus. mit dem Portlandcement, allerdings enthält letzterer einen hohen Gehalt an freiem CaO. Granulierte basische Hochofenschlacke ist ein CaO-armer Portlandcement. Durch Zusatz von Schlacke erfährt ein Cement keine Verdünnung, sondern eine Verbesserung. Schlacke ohne CaO-Zusatz erhärtet schwer, Portlandcement, dem das freie CaO entzogen wird, verliert seine hydraulischen Eigenschaften. Um aus Schlacke einen brauchbaren Cement herzustellen, ist eine weitergehende Aufschließung nötig, als sie durch Granulation in W. erreicht wird. Dies gelingt nach Vf., wenn man die Schlacke in Kalkmilch granuliert. Die Schlacke bindet CaO nicht, sie saugt nur etwa 1 Proz. auf und unterstützt so die Quellung der Hydraulite. *Tr.*

M. Gary. Hochofenschlacke und Portlandcement[2]). — Vf. sucht durch Versuche festzustellen, inwieweit der Hochofenschlacke durch Glühen die Eigenschaft eines kalkarmen Cementes verliehen werden kann. Die Eigenschaften der untersuchten Schlacken — als Bindemittel betrachtet — werden nicht verbessert, sondern verschlechtert. Die beste der untersuchten Schlacken wies nach dieser Behandlung eine geringere Erhärtungsfähigkeit auf, als der kalkärmste Portlandcement zeigen soll. Will man Hochofenschlacke als Zusatz dem Mörtel oder Beton beimischen, so geschieht dies zweckmäßig erst bei der Mörtelbereitung. Gleichzeitige Mischung von Sand, Cement und Schlacke kurz vor der Mörtelbereitung führte eine 20 Proz. höhere Festigkeit herbei, als man sie bei vorheriger inniger Mischung von Schlackenmehl und Portlandcement erhält. Lagert ein Gemisch längere Zeit, so nehmen die Festigkeiten der Mischungen von Bindemittel mit Schlacke schnell ab. Bei Benutzung von Hochofenschlacke sind daher Mischungen immer erst vor dem Gebrauch herzustellen. Unvermischter Portlandcement zeigt bis zu 6 Wochen Lagerung eine Zunahme der Zugfestigkeit, eine solche der Druckfestigkeit bis zu etwa 1 Woche. Raumgewichte der Körper aus 1 Cement + 3 Normalsand blieben dieselben, wie lange der Cement auch gelagert haben mag, während die Raumgewichte der Körper aus Schlackenmischung bei längerem Liegen beträchtlich abnahmen. *Tr.*

---

[1]) Stahl **24**, 813—821. — [2]) Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin **21**, 159—169; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 550—551.

H. Seger und E. Cramer. Granulierte Hochofenschlacke [1]). — Entgegen der verschiedentlich aufgestellten Behauptung, daß die zu *Eisenportlandcement* verwendete Schlacke stets von gleichmäßiger Beschaffenheit sei, stellen die Vff. durch Untersuchung zweier wassergranulierter *Hochofenschlacken* aus demselben Werk fest, daß dies nicht der Fall ist. Es zeigte sich ziemlich große Verschiedenheit im Gehalt an löslicher Kieselsäure. Desgleichen war der Gehalt an Tonerde verschieden, während der Kalkgehalt keine große Verschiedenheit aufwies. *L.*

Mathesius. Die Entstehung der Schlacken in hüttenmännischen Prozessen. Die Konstitution der Schlacken, ihre industrielle Verwertung [2]). — In diesem Vortrage, der über das Gebiet der *Schlackenbildung* und *-verwertung* orientieren soll, bespricht Vf. die Entstehung der *Schlacken* bei den einzelnen hüttenmännischen Prozessen und die Rolle, die sie für die erfolgreiche Durchführung jener Arbeiten haben. Bei der Frage nach der Konstitution der Schlacken beschäftigt er sich zunächst mit den Silikaten. Er stellt dabei die neue Einteilung der Silikate (Ortho- und Metasilikate) von Åckermann und Vogt den älteren metallurgischen Bezeichnungen gegenüber. Die besonders beim Thomasprozeß auftretenden Phosphatschlacken haben die Formel $R_4P_2O_9$, wo R ein zweiwertiges Element (meist Ca) ist. Bei der Verwertung der Schlacken bespricht Vf. kurz die durch das Goldschmidtsche Verfahren erhaltene Tonerde, die der natürlichen überlegen ist, sowohl bei der Herstellung keramischer Prodd. als zur Verwendung als Schleifmittel. Die Hochofenschlacken werden — außer zu Chaussee- und Eisenbahnbauten — zur Cementfabrikation verwandt. Nach weniger glücklichen Versuchen mit dem Puzzollancement (aus $^2/_3$ Schlacke und $^1/_3$ Kalk) hat man den Eisenportlandcement (mit 30 Proz. wassergranulierter Schlacke) eingeführt, der dem gewöhnlichen Portlandcement vollkommen ebenbürtig ist. H. Passow bereitet einen „Hansacement" ohne Kalk, indem er Schlacke in eigentümlicher Weise erstarren läßt. Vf. selbst ist an einem anderen Verfahren beteiligt, durch welches wassergranulierte Schlacke mit überhitztem Dampf behandelt wird. Die Schlacke zerfällt dabei zu einem feinen Pulver, das, mit Wasser angefeuchtet, wie Cement abbindet und erhärtet. Zuletzt bespricht Vf. noch die Thomasschlacke. Er hofft, bei dieser sein neues Verfahren mit besonderem Vorteil anwenden zu können. *Fu.*

Edward Demille Campbell. Weitere Experimente an Portlandcementklinkern und über die Bildungstemperatur von einigen der Konstituenten [3]). — Um die für die Konstitution des *Portlandcementes* wichtigen Verbb., wie Mono- und Dicalciumaluminat, Dicalciumferrit, näher zu untersuchen, erhitzt Vf. die Mischungen der Komponenten und untersucht die Eigenschaften des Klinkers bei verschiedenen Temperaturen. Wird CaO mit Al_2O_3 erhitzt, so bildet sich wahrscheinlich zuerst *Dicalciumaluminat*, die Bildung ist bei 1200° beendet, bei ungefähr 1400° ist *Monocalciumaluminat* gebildet. Speziell wird die Wassermenge bestimmt, die bei den verschiedenen Temperaturen notwendig ist, um Normalkonsistenz zu bewirken. Bei *Dicalciumferrit* tritt mit wachsen-

[1]) Tonind.-Zeitg. **28**, 1687; vgl. auch JB. f. 1903, S. 562. — [2]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 539—546. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1143—1158.

der Temperatur eine Verminderung der erforderlichen Wassermenge auf. Bei Dicalciumaluminat wächst mit der zunehmenden Dissoziation des Calciumcarbonats die erforderliche Menge bis zu etwa 1000°. Bei Monocalciumaluminat nimmt mit steigender Temperatur die erforderliche Menge ab. Die Resultate sind in zahlreichen Tabellen und Figuren wiedergegeben. *L.*

Joseph W. Richards. Die thermische Wirksamkeit eines Cementrotationsofens [1]). — Ausführliche Beobachtung der in dem Ofen erzeugten Hitze, der Hitzeverteilung, sowie der Temperatur der heißen Gase. Danach ist in der Vereinigung der Bestandteile der glühenden Kohlen ein bedeutender Wärmebetrag gegeben (18 Proz. von der durch die Verbrennung der Kohlen erzeugten Hitze). Die Hitze im Klinker repräsentiert nur etwas über ein Zehntel der im Ofen entwickelten Wärme. Dagegen beträgt die durch die Verbrennungsprodd. und den Luftüberschuß fortgeführte Wärme nahezu drei Viertel der im Ofen entwickelten Gesamthitze. Interessant ist, daß der den Ofen verlassende Klinker heißer ist (1200°) als die Mischung der Gase im Ofen (1000°). *L.*

J. Klaudy. Über die Zersetzung von Cementen durch Grundwasser [2]). — Die Cementzersetzungsprodd. wurden vom Vf. an einer durch sulfatreiche Grundwässer zerstörten, 500 m langen Betonkanalanlage nachgewiesen. Beton wird, selbst wenn er mit bestem *Portlandcement* sehr fett bereitet und schon 2 Jahre lang erhärtet war, durch Alkalisulfate in bestimmten Konzz. unter Treiberscheinungen zers., wobei sich die Cementmasse zunächst in ein Sulfaluminat, $Al_2O_3\,3\,CaSO_4$, umwandelt. Dabei bildet sich aus dem Alkalisulfat das betr. Alkalihydroxyd, z. B. $NaOH$, $NH_4.OH$ usw. Ist nun, wie im Ackerboden stets, CO_2 zugegen, so verwandeln sich die Hydroxyde in Alkalicarbonate. Diese letzteren wirken schließlich auf das Sulfaluminat ein und zers. es in freie Tonerde bzw. Alkalialuminat und $CaCO_3$, welches schließlich als einziges Restprod. des Bindemittels zurückbleibt. Versuche im kleinen bestätigten die beschriebenen Vorgänge. *Bsch.*

H. Kappen. Mineralbildung in schnellbindenden Portlandcementen [3]). — Vf. untersucht Dünnschliffe mikroskopisch und findet, daß in schnellbindenden *Portlandcementen* der Gehalt an Alit durch Zunahme des Tongehaltes bedeutend herabgedrückt wird. An seine Stelle treten Mineralien von nur langsam sich entfaltenden (Belit) oder aber auch gänzlich fehlenden hydraulischen Eigenschaften (Felit). Hierin ist vielleicht auch der Grund dafür zu erblicken, daß schnellbindende Portlandcemente selbst bei längerer Wasserlagerung nur geringe Festigkeit erreichen. *L.*

Le Chatelier. Barytcemente [4]). — Die Ähnlichkeit der Baryumverbb. mit denen des Calciums führten den Vf. zur Untersuchung der *Baryumsilikate*. Danach verbindet sich das Baryumoxyd mit der Kieselsäure in wenigstens zwei Verhältnissen zu wasserfreien Silikaten von der Formel $BaO.SiO_2$ und $2\,BaO.SiO_2$. Von wasserhaltigen Silikaten gelang dem Vf. nur die Darst. des Hexahydrats: $BaO.SiO_2.6\,H_2O$,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 80—88. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 706—707. — [3]) Tonind.-Zeitg. 28, 1345—1346. — [4]) Daselbst, S. 1506.

durch Fällen von Barytwasser mit Natriumsilikat. Das Salz wird von W. zers. Es gelang dem Vf. nicht, das Silikat, $SiO_2 . 2 BaO . H_2O$, darzustellen. Der einfachste *Barytcement*: Monobaryumsilikat, wird erhalten, indem man das durch Schmelzen hergestellte Baryumsilikat pulvert. Mit H_2O angerührt, bindet es ab nach der Gleichung: $BaO . SiO_2 + 6 H_2O = BaO . SiO_2 . 6 H_2O$. Ebenso bindet das Dibaryumsilikat mit H_2O ab, unter Ausscheidung von Baryumhydrat, ganz analog dem Kalkcement. Die Härte des Cementes ist sehr gering. *L.*

H. Fischer. Über Asbestcement[1]). — Vf. empfiehlt auf Grund eigener Erfahrungen dieses von Kühlewein-Berlin auf den Markt gebrachte Material. Dasselbe sei nicht etwa ein mechanisches Gemenge von Cement und Asbest, sondern besitze eine andere, als Fabrikationsgeheimnis gewahrte Zus. Es bildet ein schiefergraues Pulver (D. 1,2), ist wasserundurchlässig und feuersicher. Außerdem zeigt es ein beachtenswertes Verhalten gegen CO_2 und schroffen Temperaturwechsel. Die Wasserundurchlässigkeit ist durch Versuche erprobt, es eignet sich deshalb das Material zur Herstellung absolut wasserdichter Flächen. Vf. berichtet dann über Versuche, die über die Druck- und Zugfestigkeit dieses Materials Aufschluß geben, sowie über die Beständigkeit dieses Cementes gegen CO_2, NH_3, Säuren, Alkalien, sauer reagierende Fette, Öle usw. In anderer Zus. kommt der Asbestcement unter dem Namen „Mineralit“ als Estrich zur Verwendung. *Tr.*

Bertram Blount. Die Analyse von Portlandcement[2]). — Vf. wendet sich gegen die von Hillebrand[3]) ausgearbeitete Methode zur Bestimmung von *Portlandcementen* und kommt durch experimentelle Belege zu dem Resultat, daß die Kieselsäure bereits durch einmalige Verdampfung zur Trockne abgeschieden werden könne mit einem Maximalfehler von 0,32 Proz. Gewöhnlich ist der Fehler jedoch kleiner. Weiterhin ergab sich, daß das Eisenoxyd und Aluminiumoxyd nicht mehr als 0,14 Proz. SiO_2 enthalten, sowie daß eine einzige Fällung genügt zur Trennung des Fe_2O_3 und Al_2O_3 vom Kalk, zur Trennung des Kalkes von der Magnesia. *L.*

S. F. Peckham. Die technische Analyse von Cementen[4]). — Vf. spricht sich in Übereinstimmung mit Blount[5]) gegen die Aufstellung bestimmter Normen bei der technischen Analyse von Cementen aus. Die von Hillebrand[6]) empfohlenen Methoden passen sich den Anforderungen und Bedürfnissen der Technik zu wenig an. Einzelne dieser Methoden werden kritisiert und der Arbeitsweise des Vfs. gegenübergestellt. *Dz.*

Daniel D. Jackson. Ein Apparat zur direkten Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Cement[7]). — Die bisherigen Methoden zur Bestimmung des spez. Gew. sind meist umständlich und wenig verläßlich. Mit dem vom Vf. beschriebenen neuen App. kann eine Bestimmung in 10 Min. mit einer Genauigkeit von 0,01 durchgeführt werden. Der App. besteht aus einer Bürette, die oben mit einer Glas-

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 519—521. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 995—1003. — [3]) JB. f. 1903, S. 564. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1636—1640. — [5]) Vgl. voriges Referat. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **25**, 1180; JB. f. 1903, S. 564. — [7]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 593—595.

kugel verbunden ist, und einem Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem hohlen Stöpsel, der einen Trichter trägt, dessen Rohr den gleichen Durchmesser (0,6 cm) wie die Bürette hat. Der Inhalt der Glaskugel faßt 180 ccm, der Erlenmeyerkolben 200 ccm. An der Bürette kann das spez. Gew. von 0,05 zu 0,05 abgelesen werden. Man bringt 50 g der trockenen Probe in den Erlenmeyerkolben, füllt Kugel und Bürette mit Kerosin bis zur Marke, läßt die Hälfte des Kerosins in den Kolben einfließen, dreht nach dem Wegwaschen des *Cements* vom Hals und den Wänden des Kolbens den Stöpsel gut ein und läßt Kerosin bis zur 200 ccm-Marke einlaufen. Man liest nun an der Bürette das spez. Gew. ab und korrigiert dasselbe unter Berücksichtigung der Temperaturdifferenz zwischen dem Öl im Kolben und in der Bürette. *Dz.*

G. H. Gemell. Die chemische und mechanische Prüfung des Portlandcements [1]). — Für die Prüfung der *Cemente* genügt nicht die chemische Analyse, sondern es muß sich derselben eine mechanische Untersuchung anschließen. Die Methoden zur Bestimmung des ungebundenen Kalkes, die größtenteils wenig befriedigend sind, werden näher diskutiert. Vf. behandelt behufs Ermittelung fremder Zusätze den Cement mit Bromoform, wodurch eine Trennung von spez. leichteren Bestandteilen, wie Hochofenschlacke, Kieselsandstein und Tuffstein, erzielt wird. Die Menge der in Bromoform schwimmenden Bestandteile beträgt bei normalen Cementen nicht 5 Proz. Der in Bromoform schwimmende Teil wird dann weiter untersucht. Um Anhaltspunkte zu gewinnen, wird die durchschnittliche Zus. von Portlandcement, Sandstein, Tuff, Hochofenschlacke angegeben. *Dz.*

W. Fresenius. Über den Nachweis fremder Zumischungen im Portlandcement [2]). — Durch Vergleich von *Portlandcementen* verschiedener Herkunft mit den hauptsächlich in Betracht kommenden Materialien, die als Zuschläge verwendet werden können — hydraulischer Kalk und Schlackenmehl — wurde eine Anzahl von Eigenschaften gefunden, hinsichtlich deren sich die Portlandcemente alle gleich verhielten, die aber beim hydraulischen Kalk und beim Schlackenmehl abweichend waren. Auf diese Weise entstanden die früher veröffentlichten Grenzwerte [3]). — Mit diesen Grenzwerten konnte man früher gut auskommen, und so ist für eine Zeitlang die Mischfrage wohl auch ziemlich von der Tagesordnung verschwunden gewesen. Neuerdings ist sie wieder aufgetreten, und zwar infolge der Verwendung von Hochofenschlacke zur Herstellung von Portlandcement. In neuerer Zeit kommt ein Prod. unter der Bezeichnung Eisen-Portlandcement in den Handel, welches nicht nur durch Brennen einer Schlacken-Kalkmischung und Zerkleinerung der Klinker hergestellt wird, sondern dem auch noch granulierte und gemahlene Hochofenschlacke beigemischt wird [4]). Es lag nahe, hier ohne weiteres die alten Grenzwerte heranzuziehen. In erster Linie kamen das spez. Gew. und der Permanganatverbrauch in Betracht. Es ergab sich, daß tatsächlich die neuen Prodd. in beiden Beziehungen den an Portlandcement zu stellenden Anforderungen *nicht*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 306—309. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 394—406. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **32**, 433. — [4]) Vgl. Jantzen, Ber. über d. Sitz. d. Vereins zur Förderung d. Gewerbefl. vom 2. Februar 1903, S. 19; JB. f. 1903, S. 562.

entsprachen. Vf. versuchte nun etwa beigemengtes Schlackenmehl von dem Klinker quantitativ zu trennen, was ihm jedoch nicht gelang. Seine Ausführungen faßt er dahin zusammen, daß wir zur Zeit zwar nicht über ein unbedingt sicheres Mittel verfügen, Portlandcement von etwaigen Beimengungen quantitativ zu trennen, daß sich dagegen wohl in allen Fällen erheblicher Zumischungen von Schlackenmehl (welches zurzeit im Vordergrunde des Interesses steht) konstatieren läßt, daß ein solcher erheblicher Zusatz stattgefunden hat und das betr. Prod. demnach kein reiner Portlandcement ist. *Bsch.*

Ferd. M. Meyer. Die kanadischen Portlandcementnormen[1]). — Vf. widerlegt durch experimentelle Versuche die in verschiedenen Lehrbüchern vertretene Anschauung, daß der *Portlandcement* sich vor anderen Mörtelbildnern durch sein hohes spez. Gew. besonders auszeichne; nur gegenüber den meisten Hochofenschlacken zeigt er ein etwas höheres spez. Gew. Ebenso gestattet die Kenntnis des spez. Gew. keinen Rückschluß auf die Brenntemperatur. *L.*

A. Baikoff. Nachweis des freien Kalkes im Portlandcement[2]). — Vf. glaubt in alkoh. Phenolphtaleïnlsg. ein Mittel gefunden zu haben, wasserfreien Kalk im *Portlandcement* auf direktem Wege nachzuweisen, sowie das Vorkommen im Cement qualitativ und quantitativ festzulegen. Danach braucht man den Cement nur mit einer Menge alkoh. Phenolphtaleïnlsg. zu behandeln, die so beträchtlich ist, daß der ganze Kalk ausgezogen wird, sowie alsdann in der abfiltrierten Lsg. auf dem Wege des Titrierens die Menge des Kalkes zu bestimmen. Weiterhin läßt die Färbung der alkoh. Phenolphtaleïnlsg. die Umwandlung des Kalkes in kohlensauren Kalk erkennen. Kalkhydrat gibt dieser Lsg. eine karmoisinrote Farbe, während kohlensaurer Kalk auf sie ohne Wirkung ist. Man kann danach das Bestehen einer Deckschicht von kohlensaurem Kalk von weniger als 0,1 mm feststellen. *L.*

Bernard Enright. Schnellverfahren zur Bestimmung von Kalk in Cement[3]). — Von dem hier ausführlich beschriebenen Verfahren sei nur folgendes als neu erwähnt: Der durch Fällung mit Ammoniumoxalat und heißem, verd. NH_3 erhaltene Kalkniederschlag wird durch heiße, verd. H_2SO_4 gelöst, das Filter ein- oder zweimal mit heißer, sehr verd. H_2SO_4 gewaschen und sodann unmittelbar danach mit Kaliumpermanganat titriert. Diese Permanganatlsg. ist vorher sorgfältig durch einen Cement eingestellt, der in genau der gleichen Weise behandelt und dessen Kalkgehalt durch exakte Bestimmungsmethoden festgelegt worden ist. Nach Ansicht des Vfs. ist diese Methode, die Kaliumpermanganatlsg. einzustellen, allen anderen für diesen Zweck in Frage kommenden Methoden vorzuziehen, da dadurch verschiedene Fehler, eingeschlossen derjenige, welcher aus der Löslichkeit des Calciumoxalats in heißem W. resultiert, und welcher unter Umständen sehr beträchtlich sein kann, eliminiert werden. *L.*

F. Hart. Die Einwirkung von Essigsäure auf Portlandcement und Hochofenschlacke[4]). — *Portlandcement* und *Hochofenschlacke* werden durch verd. Essigsäure in fast gleicher Weise angegriffen; bei Anwen-

[1]) Tonind.-Zeitg. 28, 33—35. — [2]) Daselbst, S. 1713—1715, 1747—1749. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1003. — [4]) Tonind.-Zeitg. 28, 809.

dung alkoh. Essigsäurelsg. jedoch tritt bei Portlandcement eine Abscheidung voluminöser Kieselsäure auf. Es wurden 2 Portlandcemente und 3 Hochofenschlacken geprüft; nach der Behandlung mit alkoh. Essigsäurelsg. zeigten die Cemente etwa 8,5 Proz. Rückstand, die Hochofenschlacken 70 bis 82 Proz. Liegen Mischungen von Schlacke und Portlandcement vor, so kann diese Prüfung doch nicht als geeignet angesehen werden, um mit genügender Schärfe Schlacke nachzuweisen, da die Zahlen für die einzelnen Portlandcemente und Hochofenschlacken zu sehr schwanken. *L.*

F. Hart. Zur Chemie des Portlandcementes[1]). — Vf. zeigt, daß die Einw. wäss. Essigsäure auf feingepulverten *Portlandcement* nicht proportional der angewandten Essigsäuremenge ist. Er schließt, daß in dem auf diesem Wege gefundenen Rückstande eine bestimmte chemische Verb. oder ein Gemisch solcher Verbb. vorliegt. Aus dem Ergebnis der Analyse des Rückstandes schließt er, daß die 2 Verbb. vorliegen: $2\,CaO\,.\,Fe_2O_3 + 2\,CaO\,.\,Al_2O_3$ und $2\,SiO_2\,.\,3\,MgO$. *L.*

A. Seigle, Lyon-Monplaisir. Verfahren zur Herstellung von Kunststeinen oder dergleichen. [D. R.-P. Nr. 151377][2]). — Bei der Herstellung von *Kalksandsteinen* wird dem Kalk unter Zusatz kieselsäurehaltiger Stoffe (wie Sand) pulverförmiges, durch Rösten und Zerkleinern von Galmei oder auf andere Weise erhaltenes ZnO zugemischt, welches die Kalkkörnchen umhüllen soll. *Bsch.*

E. Pohl, Harsum, Hannover. Verfahren zur Herstellung von Dinassteinen. [D. R.-P. Nr. 150628][3]). — *Dinassteine* werden erhalten, wenn man aus einer innigen Mischung von Sand usw. mit Portland- oder ähnlichen künstlichen oder natürlichen Cementen oder kalkarmen Cementen mit Kalkzusatz, oder Gemischen der vorgenannten Stoffe Formlinge herstellt und diese nach dem an der Luft oder im W. erfolgten Abbinden des Cementes brennt. *Bsch.*

M. Glasenapp. Theorie der Kalksandsteinerhärtung[4]). — Auf Grund seiner Untersuchungen über *Kalksandsteine* stellt der Vf. folgende Theorie der Erhärtung auf: Der Kalk wirkt auf die Quarzkieselsäure nur in Form von gelöstem Kalkhydrat, und zwar aus einer unter dem jeweiligen Druck und bei der jeweiligen Temperatur des Kessels gesättigten Lsg. desselben. Aus dieser Lsg. scheidet sich ein Teil des Kalkes an der Oberfläche der Quarzkörnchen als festes Calciumhydrosilikat aus, wodurch die Lsg. wiederum befähigt wird, neue Mengen des noch festen Kalkhydrates aufzunehmen. Man muß annehmen, daß die auf der Oberfläche der Quarzkörnchen entstandene *Calciumhydrosilikat*schicht die weitere Einw. des Kalkhydrates um so mehr hemmt, je stärker die Schicht wird, weil niemals sämtliches Hydrat in das Hydrosilikat übergeht. *L.*

M. Glasenapp. Weitere Untersuchungen über Kalksandsteine[5]). — Vf. hat die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von *Kalksandsteinen* genau geprüft und gefunden, daß nur das Verfahren von W. Michaelis (mit Dampfdruckhärtung der Preßlinge) gute Resultate

[1]) Tonind.-Zeitg. **28**, 1506. — [2]) Patentbl. **25**, 929. — [3]) Daselbst, S. 815. — [4]) Rig. Ind.-Zeitg. 1904, Nr. 12; Tonind.-Zeitg. **28**, 1164. — [5]) Tonind.-Zeitg. **28**, 383—385, 406—408, 447—449.

liefert. Die Bildung des *Calciumhydrosilikates* wird in hohem Grade befördert einerseits durch Erhöhung der Dampfspannung im Druckkessel, andererseits durch Vergrößerung der Oberfläche, also durch Anwendung möglichst feinen Sandes. Zusatz von Ton schränkt die Aufschließung der Quarzkieselsäure sehr erheblich ein, indem der Ton selbst nur teilweise angegriffen wird und durch Umhüllung der Sandkörnchen diese der Einw. des Kalkhydrates entzieht. Eine Verlängerung der Dauer des Härtens bei gleichbleibendem Druck bewirkt eine beträchtlich geringere Aufschließung als die Anwendung einer höheren Spannung in kürzerer Zeit; so ist die Aufschließung durch bloß 5 stündiges Härten bei 8 atm. wesentlich höher als durch 10 stündiges Härten bei 5 atm. *L.*

H. Seger und E. Cramer. Beständigkeit von Kalksandsteinen gegen kohlensäurehaltiges Wasser [1]). — Vff. probierten, ob sich der Ätzkalk durch kohlensäurehaltiges W. allein herauslösen ließe. Es ergab sich, daß der gesamte vorhandene Kalk, also auch der an die Kieselsäure gebundene, gelöst, den Steinen somit das Bindemittel völlig entzogen wurde. Sollen daher Kalksandsteine zu Brunnenbauten usw. verwendet werden, so ist zuerst zu prüfen, ob das W. Kohlensäure enthält. *L.*

E. Leduc. Das Verhalten der hydraulischen Bindemittel im Meerwasser [2]). — Aus der experimentellen Untersuchung ist zu entnehmen, daß *Mörtel* jeder Art durch Magnesiumsulfat zerstört werden, auch hoch kieselsäurehaltige Zuschläge scheinen diese Zerstörung nicht hintanhalten zu können. In allen Fällen, in denen man kein Interesse an einer hohen Anfangsfestigkeit hat, ist bei *Portlandcementen* und hydraulischen Kalken ein Zusatz von Puzzolanen zu empfehlen. *L.*

H. Seger und E. Cramer. Analyse eines alten Kalkmörtels [3]). — Bei der Analyse einer mehrere Jahrhunderte alten *Mörtelprobe* von der Ruine Leba an der Ostsee ergab sich, daß in dem Mörtel nur sehr wenig freier Kalk (1 Proz.) war, die Kohlensäureaufnahme demnach selbst im Inneren ziemlich vollständig war. Lösliche Kieselsäure war ebenfalls wenig vorhanden (0,9 Proz.). *L.*

Max Buchner. Eine neue keramische Masse [4]). — Wird Korund zu *keramischen Massen*, wie Ton oder Kaolin, zugesetzt, so überträgt er seine Eigenschaften auf diese und liefert Massen, die nach dem Brennen säurefest und zugleich schroffem Temperaturwechsel gegenüber beständig sind. Letztere Eigenschaft beruht darauf, daß die Schwindung bis auf 0 vom Hundert herabgedrückt werden kann. Auch poröse Scherben, z. B. Diaphragmen für elektrotechnische Zwecke, lassen sich mit großem Vorteil aus Korund herstellen. Dieselben verhalten sich gegen Säuren vollkommen widerstandsfähig und setzen dem elektrischen Strom einen sehr geringen Widerstand entgegen, dabei sind sie an mechanischer Festigkeit allen anderen überlegen. *L.*

Fritz Krell. Siloxikon, ein neues feuerbeständiges Material [5]). — Acheson fand den neuen Stoff *Siloxikon*, dessen Zus. zwischen Si_2C_2O und Si_7C_7O schwankt, zufällig in ungenügend geheizten Car-

---

[1]) Tonind.-Zeitg. **28**, 1525. — [2]) Daselbst, S. 1560. — [3]) Daselbst, S. 1635. — [4]) Daselbst, S. 1007. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 591; vgl. auch JB. f. 1903, S. 475.

borundöfen. D. = 2,45. Wegen seiner Feuerbeständigkeit und seiner indifferenten Eigenschaften, sowie seiner Unangreifbarkeit durch Säuren, mit Ausnahme der langsam wirkenden Flußsäure, ist es ein sehr wertvolles Material für die chemische und metallurgische Industrie, es übertrifft an Bequemlichkeit den Graphit und das Chromeisen. Erst bei 1471° zers. es sich in sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Zur Darst. dienen ähnliche Öfen wie bei der Carborunddarst. Bei einer Temperatur, die nicht zu hoch werden darf, da über 2000° sich Carborundum neben Si und CO bildet, entsteht aus feinem Sand, zerstoßenem Kochsalz und Sägespänen zur Durchlockerung des Materials, aus dem Graphit oder der Retortenkohle der Elektrode das Siloxikon nach der Gleichung: $2\,SiO_2 + 5\,C = Si_2C_2O + 3\,CO$. Nach den bisherigen Versuchen soll es sich gut bewähren. *Gr.*

Otto Lührs. Bestimmung des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln[1]. — 5 g Futtermittel werden im Kjeldahlkolben mit 50 ccm H_2SO_4 (spez. Gew. 1,84) unter Zusatz eines Oxydationsmittels bis zur Klärung erhitzt. Der Sand setzt sich beim Behandeln der erkalteten Fl. mit W. schnell ab. Nach mehrmaliger Dekantation wird er in eine gewogene Platinschale gespült, geglüht und gewogen. *Gr.*

Rudolf Mayer. Bestimmung des Sandgehaltes in Handelsfuttermitteln[2]. — Die Lührssche Methode (s. oben) führt nach Vf. nicht schnell zum Ziele und ist umständlich. Dagegen empfiehlt sich folgendes Verfahren: 10 g Futtermittel werden in einen Scheidetrichter gebracht, dessen Ausflußrohr möglichst kurz sein muß, und mit 20 bis 30 ccm Chlf. versetzt. Der Sand setzt sich schnell zu Boden, während die Hauptmenge des Futtermittels mit Ausnahme einiger Schalenteile in die Höhe gerissen wird. Der Bodensatz wird in eine Platinschale abgelassen, durch Dekantation von den Schalen befreit und geglüht. *Gr.*

A. F. Hollemann. Über die Darstellung des Siliciumchlorids[3]. — Die Methode von Hempel und von Hasy[4], welche durch Schmelzen von Na im SiF_4-Strom und Erkaltenlassen im Gasstrom eine poröse Masse erhielten, aus welcher sie durch Chlor *Siliciumchlorid* erhalten wollten, führt nicht zum Ziele, da sich bei andauernder Einw. des Fluorids Natriumsiliciumfluorid, Na_2SiF_6, bildet, welches sich in W. schwierig löst und dem gleichfalls gebildeten met. Silicium hartnäckig anhaftet. Nach Versuchen von Slijper unterbricht man nach Eintragen des Natriums besser den SiF_4-Strom, zers. die Masse mit W. und leitet über den getrockneten Rückstand Chlor. Es bilden sich so 40 Proz. Chlorid. Das Rohprod. gibt mit Chlor kein $SiCl_4$, da das gebildete Chlorid sich sofort mit NaF umsetzt, $SiCl_4 + 4\,NaF = SiF_4 + 4\,NaCl$. Das entweichende Gas bestand aus SiF_4, und im Schiffchen blieb fast reines NaCl zurück. Zur Darst. des krist. Siliciums empfiehlt Vf. eine Modifikation eines von Kühne[5] beschriebenen Verfahrens. 200 g Al-Pulver, 250 g S und 150 g feiner Sand werden im Hessischen Tiegel mit einer Schicht von Magnesium bedeckt und nach Goldschmidt zur Entzündung gebracht. Der Rückstand wird in verd. HCl zur Entfernung des

[1] Chemikerzeit. 28, 357. — [2] Daselbst, S. 406. — [3] Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 380—383. — [4] Zeitschr. anorg. Chem. 23, 32. — [5] Dieser JB., S. 566.

Aluminiumsulfids gelöst; es bleiben 30 g krist. Silicium zurück, welches fast rein ist. Im Chlorstrom erhitzt, liefert es *Siliciumchlorid.* Die Bildung von Siliciumsulfid wurde nicht beobachtet. *Gr.*

Lebeau. Methode zur Darstellung der Metallsilicide [1]). — Hierüber wurde bereits berichtet [2]). *Ba.*

Arthur Stähler. Zur Kenntnis des Titans. Hydrate der Trihalogenide [3]). — In Übereinstimmung mit Polidori [4]) erhielt Vf. durch elektrolytische Reduktion nur ein violettes *Titantrichlorid*, $TiCl_3\,6\,H_2O$, während aus der konz. Lsg. desselben, die durch Alkohol und HCl grün und dickflüssig wurde, eine dem grünen Chromchlorid entsprechende Verb., wie sie Glatzel [5]) beschreibt, nicht erhalten werden konnte. Dagegen erhielt er grüne Rubidium- und Cäsiumdoppelsalze beim Eindampfen der gemischten Lsgg. der Komponenten auf dem Wasserbade unter Einleiten von HCl. $TiCl_3\,2\,RbCl\,H_2O$, grün, klein kristallinisch. $TiCl_3\,2\,CsCl\,H_2O$, schwerl., grobkristallinisches Pulver. Das gesamte Chlor des violetten Trichlorids ist durch Thalliumnitrat fällbar. Ein analoges Bromid und Jodid von der Formel $TiBr_3\,6\,H_2O$ und $TiJ_3\,6\,H_2O$ erhielt Vf. auf dem gleichen Wege wie das Chlorid. Über Natronkalk getrocknet, stellen sie violette, kristallinische Salze dar, die jedoch an der Luft bald zu einer braunen, stark rauchenden Fl. zerfließen, demnach viel zersetzlicher als das Chlorid sind. *Gr.*

H. W. Evans. Notiz über die elektrolytische Darstellung des Titansesquisulfats [6]). — Im Gegensatz zu dem Patent von Howard Spence, P. Spence and Sons [7]), erwies sich die Fortlassung der Diaphragmen bei der elektrolytischen Darst. des *Titansesquisulfats* als günstig. Auch ist nur eine geringe Spannung, 2,5 bis 3 Volt, in der nur wenig Widerstand bildenden Zelle nötig. Die Stromausbeute nimmt mit der Stromstärke ab. Bei 3,5 Amp. ergab sich nach 20 Minuten 31 Proz. Stromausbeute, bei 1,7 Amp. 60 Proz. Steigerung der Temperatur (auf 70°) und Steigerung der Konz. des Titansulfats wirken günstig. Als Elektrodenmaterial erwies sich Blei etwas günstiger als Platin. Die Fl. wurde bei der Elektrolyse stark bewegt. *Gr.*

G. Vogt. Über die häufige Anwesenheit von Titansäure in Tonen [8]). — Vf. hat in 37 untersuchten Tonen bis zu 2,08 Proz. *Titansäure* nachweisen können. Er macht darauf aufmerksam, daß dieser Körper mehr Interesse als bisher bei der Analyse von Tonen beanspruchen dürfte, und empfiehlt, auf seine Anwesenheit bei der Tonanalyse mehr Rücksicht zu nehmen. *Bsch.*

C. Dreher, Freiburg i. Br. Verfahren zur Abscheidung der Titansäure aus Gemischen derselben mit Eisen, Aluminium und anderen Metallen. D. R.-P. Nr. 152 257] [9]). — Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Lsg. dieser Gemische in Säuren in der Kälte oder Wärme mit Metallen behandelt, welche mit den Säuren H geben, und sodann mit Alkali, Erdalkali oder den entsprechenden Carbonaten, oder auf andere Weise nahezu neutralisiert und mit Stoffen versetzt, welche,

---

[1]) Ann. chim. phys. [8] 1, 553—574. — [2]) Vgl. JB. f. 1903, S. 475, 603. — [3]) Ber. 37, 4405—4410. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 306; JB. f. 1899, S. 555. — [5]) Ber. 9, 1829; JB. f. 1876, S. 262. — [6]) Chem. News 90, 313—314. — [7]) Engl. Pat. Nr. 18 108 und 16 238 (1902). — [8]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 741—743. — [9]) Patentbl. 25, 1009.

wie die Salze der schwefligen Säure, Essigsäure oder Ameisensäure, die angewandte Säure zu bilden, das entstandene Titanoxydul aber nicht zu lösen vermögen, wobei alles *Titan* in Form des Oxyduls niedergeschlagen wird. Man kann auch den H in der das Titan und die begleitenden Metalle enthaltenden sauren Lsg. durch Elektrolyse der letzteren an der Kathode erzeugen. *Bsch.*

F. Emich. Notizen über einige Titan- und Zinnverbindungen [1]). — Aus *Kaliumtitanfluorid*, K_2TiF_6 und $BaCl_2$, wurde *Baryumtitanfluorid*, $BaTiF_6\,{}^1/_2H_2O$, als grobkristallinischer Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen in einer Platinretorte setzte sich im Hals eine weiße, feste Substanz ab, die in W. unter Wärmeentwickelung sich löste. Die Ausbeute ist schlecht. Es lag trotz eines zu gering gefundenen F-Gehalts TiF_4 vor, wofür die Analogie mit den Angaben Ruffs [2]) spricht. *$TiCl_4$*, Smp. = — 23°. SnJ_4, Sdp. + 341°. Kaliumzinnfluorid, $K_2SnF_6 + H_2O$, wurde aus $SnCl_4$ und KF als kristallinischer Niederschlag erhalten. Glasglänzende, luftbeständige Kristalle, welche trocken nicht Glas angreifen. $BaSnF_6\,3H_2O$, durch Umsetzung mit $BaCl_2$ dargestellt, kristallisiert in glänzenden, der Borsäure ähnlichen Blättern, welche Glas etwas angreifen. Die Versuche wurden bereits 1893 94 ausgeführt. *Gr.*

E. Wedekind. Über die Darstellung des sogenannten kristallisierten Zirkoniums im elektrischen Ofen [3]). — Versuche, durch Schmelzen von Zirkonkaliumfluorid, $ZiF_4\,3KF$, mit metallischem, gekörntem Al im elektrischen Ofen metallisches *Zirkon* zu erhalten, führten nicht zum Ziele. Es bildete sich eine gegen W., verd. Säuren und Alkalien sehr beständige Legierung, $ZrAl_2$, reguläre, dünne Blättchen, äußerst brüchig und lichtreflektierend. Konz. HF löst unter H-Entw. Geschmolzene Alkalien schließen ebenfalls unter H-Entw. auf. Beim Erhitzen, wobei sich prächtige Anlauffarben zeigen, ist die Legierung sehr beständig, selbst auf dem Gebläse tritt keine Oxydation ein. Im elektrischen Ofen im Quarzrohr geschmolzen, geht $ZrAl_2$ in eine noch schwerer angreifbare Legierung, Zr_3Al_4, über. Nach Analogie der Silicide werden diese charakterisierten Körper als Zirkonide aufgefaßt. Bei der Schmelzflußelektrolyse des Doppelfluorids entsteht durch Fluorid verunreinigtes Zirkon. Bei Behandlung des Doppelsalzes mit Magnesium wurde ein 94,12 Proz. haltiges Zirkon erhalten. Vf. hofft auf diesem Wege reines Zirkon darstellen zu können. *Gr.*

Siemens u. Halske A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrisches Licht. [D. R.-P. Nr. 154299] [4]). — Es sind Verfahren bekannt zur Herstellung von Glühkörpern, nach welchen eine Verb. des Zr mit N oder mit den Gliedern der 5. Gruppe des periodischen Systems bzw. Mischungen derartiger Zr-Verbb. mit den entsprechenden Verbb. des Th oder der Ytteritgruppe mit oder ohne Zusatz eines plastisch machenden Mittels in die dem Glühkörper zu gebende Form gebracht und hierauf unter Luftabschluß erhitzt wird. Vorliegende Erfindung besteht nun darin, daß die Erhitzung bis zur

[1]) Monatsh. Chem. **25**, 907—912; Wien. Akad. Ber. **113**, 535—540. — [2]) Ber. **36**, 1777—1783; JB. f. 1903, S. 476. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 331—335; vgl. JB. f. 1903, S. 477. — [4]) Patentbl. **25**, 1449.

völligen Abscheidung des N bzw. des As, P usw. getrieben wird, um rein metallische Körper zu erhalten. *Bsch.*

Rudolf Ruer. Über das Verhalten einiger Zirkonsalze und die Konstitution des neutralen Zirkonsulfats[1]). — Im Gegensatz zu den Angaben in den meisten Lehrbüchern zeigt sog. neutrales *Zirkonsulfat* gegen Oxalsäure und Ammoniumoxalat ein anderes Verhalten als Oxychlorid und Nitrat. Letztere Salze geben sofort im Überschuß der Lösungsmittel lösliche Niederschläge, während auf 100° erhitzte Zirkonsulfatlsg. oder mit Alkalisulfat versetzte Chlorid- bzw. Nitratlsgg. mit beiden Reagenzien klar bleiben. Diese Abweichung liegt nicht in dem größeren Säuregehalt des Zirkonsulfats begründet, sondern muß der Existenz der komplexen Zirkonschwefelsäure, welche, wie durch Überführungsversuche bewiesen wurde, Zirkon im Anion enthielt, bzw. ihrer Salze zugeschrieben werden. Die Formel des kristallisierten Zirkonsulfats, $Zr(SO_4)_2 + 4H_2O$, ist dementsprechend richtiger $ZrOSO_4 . H_2SO_4 + 3H_2O$ zu schreiben. Während normale Lsgg. von Alkalichloriden und -nitraten unwirksam gegen die Verhinderung der Fällung sind, bewirken gesättigte Natriumchlorid- und -nitratlsgg. eine erhebliche Schwächung der Rk. gegen Oxalsäure, während Ammoniumoxalat unverändert fällt. Diese Anomalie beruht auf der Bildung komplexer Zirkon-Anionen. Zusatz von Kalium- und Ammoniumsalzen bewirkte keine derartige Behinderung der Rk. gegen Oxalsäure. *Gr.*

Otto Hauser. Über basisches Zirkonsulfat. (Vorläufige Mitteilung[2]). — Zur Abscheidung des Zirkons als basisches Sulfat löst Vf. 1 Tl. neutrales *Zirkonsulfat*, $Zr(SO_4)_2$, in 15 Tln. W. und läßt im Thermostaten bei 39 bis 40° stehen. Die klare Lsg. läßt nach 5 Stunden mikroskopische, doppeltbrechende Nadeln des basischen Sulfats, $4ZrO_2$ $3SO_3$ $14H_2O$ (über $CaCl_2$ getrocknet) fallen. Nach 40 Stunden erhält man 75 Proz. des angewandten Sulfats als Niederschlag, der mit kaltem W. gewaschen wird. Bei gew. Temperatur ist der Verlauf der hydrolytischen Zers. des Zirkonsulfats sehr langsam, über 50° findet keine Ausscheidung mehr statt. *Gr.*

Arthur Stähler und Bruno Denk. Über das Zirkoniumjodid ZrJ_4[3]). — Im Gegensatz zu Dennis und Spencer[4]), welche das *Zirkonjodid* als ein weißes, in W. unl. Salz beschrieben, zeigen die Vff., daß wasserfreies Zirkonjodid, welches sie aus met. Zirkon im HJ-Strom bei 340° darstellten, analog dem Chlorid und Bromid sich in W. und verd. Säuren äußerst leicht löst. Das wasserfreie, rotbraune, kristallinische Pulver raucht an der Luft, reagiert mit A. unter Bildung von Jodäthyl und Zirkondioxyd und löst sich schwach in Bzl. und CS_2. In Ä. mit gelber Farbe löslich, absorbiert es bis 8 Mol. NH_3. Mit Propylamin in äth. Lsg. entsteht ein Niederschlag. Durch Lösen des Jodids in W. bzw. durch Lösen des Hydroxyds in konz. HJ und Eindampfen im Kohlensäurestrom erhielten die Vff. das Oxyjodid in schön ausgebildeten, farblosen Nadeln, welche sehr hygroskopisch waren und sich leicht in W. und A. lösten. In der Zus. $ZrO . J_2 8H_2O$ entspricht es dem bekannten Oxychlorid und -bromid. *Gr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **42**, 87—99. — [2]) Ber. **37**, 2024—2026. — [3]) Ber. **37**, 1135—1139. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **20**, 321; JB. f. 1897, S. 682.

Arthur C. Neish. Neue Trennung des Thoriums von Cer, Lanthan und Didym mittels m-Nitrobenzoësäure[1]. — Um eine schnell ausführbare und sichere Bestimmungsmethode für *Thorium* im Monazitsand zu finden, hat der Vf. zunächst qualitativ die Wirkungsweise einer größeren Anzahl von Fällungsmitteln — meist schwachen, organischen Säuren — auf Lsgg. von Thorium-, Cer-, Lanthan- und Didymsalzen untersucht, wobei sich zeigte, daß die Nitrobenzoësäuren Aussicht auf erfolgreiche Abscheidung des Thoriums boten. Aus neutralen Thornitratlsgg. fällt *m-Nitrobenzoësäure* das Thor quantitativ; sind größere Mengen Cer, Lanthan oder Didym zugegen, die allein durch die Säure nicht gefällt werden, so wird ein Teil dieser Erden mitgerissen. Um sie vom Thorium vollständig zu scheiden, ist der (unreine) Thoriummetanitrobenzoatniederschlag in Salpetersäure zu lösen, die Lsg. nochmals mit dem Fällungsmittel zu versetzen und mit Ammoniak fast zu neutralisieren. Thorium wird hierbei als *Thoriummetanitrobenzoat* ausgefällt, das beim Reiben leicht elektrisch wird, weshalb es naß verbrannt werden muß. Säuren lösen es leicht auf. — Zur *Analyse von Monazitsanden* mit m-Nitrobenzoësäure wird der Sand zuerst in konz. Schwefelsäure aufgeschlossen und die halbflüssige Masse in kaltem W. gelöst; hierauf werden die seltenen Erden mit großem Überschuß von Oxalsäure in der Wärme gefällt, die Oxalate durch KOH in Hydroxyde verwandelt, diese in HNO_3 gelöst und die Lsg. durch Eindampfen von Säure befreit; sodann fällt man durch Zusatz von m-Nitrobenzoësäurelsg. (bei 60 bis 80°) das Thorium und wiederholt die Fällung in der beschriebenen Weise. (Neutralisation der sauren Lsg. mit NH_3, bis Methylorange noch rötlich ist.) Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung mit denen der Fumarsäuremethode[2]. *Kpl.*

Charles Baskerville und Fritz Zerban. Inaktives Thorium[3]. — *Thorium* ist nach den Untersuchungen von Hofmann und Zerban[4] nur dann radioaktiv, falls es sich gemengt mit Uran und Radium in den Mineralien findet. Die Vff. untersuchten ein schieferartiges, graues Gestein aus Südamerika, welches geringe Mengen Thorium neben viel Baryumcarbonat enthielt. Das isolierte Thoriumoxyd war vollkommen inaktiv, das untersuchte Material frei von Uran. *Gr.*

Charles Baskerville. Thorium, Carolinium, Berzelium[5]. — Die von mehreren Forschern (Brauner, Auer von Welsbach, Zerban usw.) behauptete zusammengesetzte Natur des elementaren *Thoriums* glaubt der Vf. bewiesen zu haben. Beim Glühen des Dioxyds mit Kohle im Chlorstrom erhielt er ein leicht flüchtiges Sublimat, wie vor ihm bereits Berzelius beobachtet hat. Das aus diesem Chlorid erhaltene Oxyd vom spez. Gew. 8,47 ergab das Atomgew. 212. Das in ihm enthaltene Element erhielt den Namen *Berzelium*. Bei stärkerem Erhitzen wurde ein zweites Sublimat erhalten, es stellt das reine *Thorchlorid* dar. D. des Oxyds 9,2, Atomgew. 220,6, während das Ausgangsmaterial ein Oxyd vom D. 10,5 und dem Atomgew. 232,5 ergeben

[1] Amer. Chem. Soc. J. 26, 780—793. — [2] Metzger, daselbst 24, 901 (1902). — [3] Daselbst 26, 1642—1644. — [4] Ber. 36, 3093; JB. f. 1903, S. 132. — [5] Amer. Chem. Soc. J. 26, 922—942; Chem. News 90, 151—153, 163—166.

hatte. Der Rückstand von der zweiten Chloridsublimation zeigte das Atomgew. 255,6. D. des Oxyds 11,26. Vf. bezeichnet das neue Element als *Carolinium*. Während die üblichen Fällungsmittel für Thoriumverbb. (NH_3, KOH, $Na_2S_2O_3$, $[NH_4]_2C_2O_4$) sich gegen die Lsgg. der 3 Oxyde in Säuren gleich verhalten, zeigen sich Unterschiede im Verhalten gegen organische Basen. Phenylhydrazin fällt Caroliniumsalze gelb, Berzeliumverbb. rot und Thoriumsalze orange. Pyridin fällt die Salze des Thoriums sofort, die des Caroliniums langsam und noch schwieriger die des Berzeliums. Fumarsäure fällt Thorium quantitativ, Carolinium unvollständig, Berzelium fast vollständig. Absorptionsspektren zeigen die Lsgg. keiner Verb. Die Arbeit verdient genaue Nachprüfung, zu der der Vf. selbst auffordert. *Gr.*

Zinn.

H. Mennicke, Hattersheim. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von chemisch reinem und kristallinisch kompaktem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen jeder Art bei gleichzeitiger Ausfällung der in Lösung gegangenen Fremdmetalle. [D. R.-P. Nr. 152989] [1]). — Das Verfahren besteht in der Verwendung eines auf wenigstens 50° erwärmten, sich ständig regenerierenden neutralen Elektrolyten, der neben $SnCl_4$, $NH_4 . Cl$ und anderen Ammoniumsalzen auch organische Säuren oder deren Ammoniumsalze enthält, die unter Entwickelung von CO_2 zerfallen, in Verb. mit einem filterähnlich wirkenden Diaphragma aus jalousieartig zusammengebauten Blechen und darin in spitzen Winkeln befestigten Lamellen, die als Prall- und Stauflächen für die im Elektrolyten gebildeten unlöslichen Salze dienen. *Bsch.*

Th. Twynam, Moortown bei Leeds. Verfahren zur Wiedergewinnung des Zinns von Weißblechabfällen. [D. R.-P. Nr. 150444] [2]). — In eine starke Lsg. von NaCl in H_2O wird feinkörniges Kokspulver eingerührt, bis ein dicker Brei entsteht. In diesen werden die Weißblechabfälle eingetaucht und sofort wieder herausgenommen, wobei ihrer ganzen Oberfläche eine Schicht feuchten Kokspulvers anhaftet. Die Blechstücke werden nun der Luft ausgesetzt, wobei das an dem Blech haftende *Zinn* durch die bedeckende Schicht abgelöst wird. Die abgespülten Bleche können als reines Schmelzeisen Verwendung finden. Das in den Koksbrei übergegangene Sn macht sich durch milchige Färbung des Spülwassers kenntlich und kann aus diesem leicht gewonnen werden. Das NaCl kann bei dem Prozeß auch durch andere Chloride, z. B. KCl usw., ersetzt werden. *Bsch.*

Elektrochemische Fabrik Kempen a. Rh. (Brandenburg und Weyland). Verfahren zum Auslaugen von gemahlenen Zinnschlacken. [D. R.-P. Nr. 146965] [3]). — Die Schlacken werden mit einem Gemisch von H_2SO_4 und HCl zweckmäßig im Verhältnis 2:1 aufgeschlossen. An Stelle der HCl können auch Verbb. benutzt werden, welche, wie z. B. NaCl, bei Gegenwart von H_2SO_4 HCl abspalten. Auch H_2SO_4 kann durch Verbb., wie Bisulfat, ersetzt werden. Die Schlacken

[1]) Patentbl. 25, 1204. — [2]) Daselbst, S. 794. — [3]) Daselbst, S. 9.

werden zweckmäßig zunächst mit H_2O, HCl oder $NaCl$, dann mit konz. H_2SO_4 vermischt. Hierbei wird eine ausreichende Reaktionswärme und schnellste Extraktion ohne äußere Wärmezufuhr erzielt. *Bsch.*

F. Gelstharp. Über die elektrolytische Darstellung der Zinnpaste [1]). — An Stelle der chemischen Methode zur Darst. der *Zinnpaste*, die auf dem Ausfällen des Zinns aus seinen Lsgg. durch Zink beruht, empfiehlt Vf. die elektrolytische Abscheidung, bei welcher *Zinn* anodisch von verd. HCl gelöst wird und kathodisch als Schwamm ausgefällt wird. Da das Zinn stark wasserstoffhaltig ist, schwimmt es oben, sobald es von der Kathode entfernt wird. Der Elektrolyt wird bei einer Stromdichte von 270 Ampère pro qm durch eine Turbine in steter Bewegung gehalten, da sich sonst das Zinn kristallinisch abscheidet. Sobald der Schwamm die Dicke eines Zolles erreicht hat, wird er entfernt, die Paste wird gewaschen und getrocknet. Trotz der schlechten Stromausbeute von 50 Proz. infolge der Anwendung sehr verd. HCl, aus der sich viel H entwickelt, erhält man nur bei Einhaltung dieses Verhältnisses schwammiges Zinn; aus konz. Lsg. wird kristallisiertes oder blätteriges Zinn erhalten. *Gr.*

Carl Goldschmidt. Über eine Bereitung von Zinnstaub [2]). — Zur Darst. von *Zinnstaub* für Reduktionen an Stelle der gebräuchlichen Reduktionsmittel läßt Vf. Lsgg. von Zinnsalzen in Aluminiumgefäßen in der Kälte längere Zeit stehen. *Gr.*

Ernst Cohen. Physikalisch-chemische Studien am Zinn. V [3]). — Der Vf. berichtet über einen besonders charakteristischen Fall von *Zinnpest*, welchen 1833 neu eingesetzte Orgelpfeifen der Kirche zu Ohlau (Schlesien) zeigten, während ältere Pfeifen unverändert blieben. Die Korrosion dieser Pfeifen ist im steten Fortschreiten begriffen. Neuere Untersuchungen des früher [4]) benutzten Zinnmaterials ergaben, daß die Erscheinung der Zinnpest dem reinen Zinn und nicht Verunreinigungen desselben eigentümlich sei. In dem reinen Zinn ließen sich durch die mikrochemische Analyse nur ganz geringe Spuren von Blei nachweisen. *Gr.*

Ernst Cohen und E. Goldschmidt. Physikalisch-chemische Studien am Zinn. VI [5]). — Über die D. der verschiedenen Modifikationen des *Zinns* findet sich in der Literatur eine große Anzahl der verschiedensten Angaben, deren Schwankungen sich zum Teil durch die Verwendung nicht ganz reinen Materials erklären. Als besten Wert fanden die Vff. den Wert von Jäger und Dießelhorst 7,28 bei 18°. Zur Darst. reinen Zinns gingen sie vom reinsten Handelszinn aus, welches im Glasrohr unter Überleiten von H geschmolzen wurde, wobei etwas W. entwich. Als Mittelwert erhielten sie mit Hilfe eines eigen konstruierten Pyknometers den Wert $D_{15} = 7{,}287$. Elektrolytisch abgeschiedenes tetragonal kristallisiertes Zinn zeigte je nach der angewandten Stromstärke verschiedene D., da es wechselnde Mengen von Einschlüssen enthält. Ein wesentlicher Unterschied des tetragonalen und des gewöhnlichen, zuvor geschmolzenen Zinns existiert nicht. Bei 200° erleidet es Veränderungen, es wird brüchig. Dies deutet auf einen

---

1) Chem. News 90, 324—325. — 2) Chemikerzeit. 28, 1229. — 3) Zeitschr. physik. Chem. 48, 243—245. — 4) Daselbst 30, 601; JB. f. 1899, S. 557; Zeitschr. physik. Chem. 33, 57; 35, 588; 36, 514 (1900, 1901). — 5) Zeitschr. physik. Chem. 50, 225—237.

Umwandlungspunkt, der jedoch dilatometrisch nicht nachweisbar war, dagegen machen die Versuche von Tammann, Werigin und Lewkojeff[1]) über die Ausflußgeschwindigkeit die Bildung eines solchen Umwandlungspunktes wahrscheinlich. Die Angaben über den Schmelzpunkt schwanken bei den verschiedenen Autoren zwischen 222,5 und 232,5. Das folgende Schema entspricht, abgesehen von dem noch nicht ganz genau bestimmten Umwandlungspunkt des tetragonalen Zinns, dem Verhalten dieses Metalls gegen Temperaturänderungen. Graues Zinn $\overset{20^0}{\leftrightarrows}$ tetragonales $\overset{170^0}{\leftrightarrows}$ rhombisches $\overset{232^0}{\leftrightarrows}$ geschmolzenes. *Gr.*

Ernst Cohen und E. Goldschmidt. Die Enantropie des Zinns[2]). — Die in früheren Angaben behauptete Verschiedenheit der Modifikationen des tetragonalen und des zuvor geschmolzenen *Zinns* erklären sich durch die Unmöglichkeit, mittels Elektrolyse reines tetragonales Zinn herzustellen, da es stets merkbare Mengen Mutterlauge einschließt. Daher rühren die abweichenden Angaben verschiedener Autoren über das spez. Gew. des tetragonalen Zinns. Geschmolzenes, durch Luft oxydiertes und durch Wasserstoff wieder reduziertes reines Zinn ergab $D_4^{15} = 7{,}28$. Das rhombische Zinn stellt bei gew. Temperatur eine metastabile Modifikation dar, deren Übergangspunkt bei etwa 135° liegt. Zwischen den verschiedenen Modifikationen des Zinns bestehen die folgenden Gleichgewichte: 1. Graues Zinn $\overset{20^0}{\leftrightarrows}$ tetragonales (weißes) Zinn. 2. Tetragonales Zinn $\overset{135^0}{\leftrightarrows}$ rhombisches Zinn. 3. Rhombisches Zinn $\overset{231^0}{\leftrightarrows}$ geschmolzenes Zinn. *Gr.*

W. J. van Heteren. Die Zinnamalgame[3]). — Vf. hat die *Zinnamalgame*, ihre Erstarrungs- und Smpp. und ihr elektromotorisches Verhalten ausführlich studiert. Während Zinn und Quecksilber sich im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mischen, zeigen die Gemenge folgende charakteristische Unterschiede ihrer Erstarrungspunkte. Von einem Gehalt von 100 Proz. bis 0,3 Proz. Sn sinkt der Erstarrungspunkt von 231° bis 120° regelmäßig, nimmt dann schneller bis 40° ab und fällt steil ab bis — 34,5°. Gemenge von 0,3 bis 0,00 Proz. Sn bilden eine zweite Linie von — 34,5° bis 38,6°, dem Erstarrungspunkte des reinen Quecksilbers. Aus den bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Amalgamen setzt sich entweder reines oder sehr wenig quecksilberhaltiges Zinn ab. Bei 25° ergab die elektrische Methode 99 Atomproz., die analytische 95 Atomproz. Zinn. Es wurden die EMK von Amalgamen gegen 15,95 %iges Amalgam gemessen und dieselben bis 1,2 Atomproz. Sn stark wachsend gefunden, die EMK von Konz. von 4,95 bis 98,99 Proz. ist wahrscheinlich = 0. Gegen reines Zinn beträgt die Differenz etwa 0,5 Millivolt mehr. Aus vergleichenden Bestimmungen bei 25 und 50° wurde berechnet, daß die Überführung eines Grammatoms Zinn in 0,01 bis 1,00 atomproz. flüssiges Amalgam etwa 3000 Cal. absorbiert. Amalgame von 0,3 bis 85 Atomproz. Sn erleiden bei — 34,5° eine Umwandlung, die mit Kontraktion bei Temperaturerhöhung verbunden ist. Wahrscheinlich entstehen Mischkristalle, welche das Zinn in einer neuen

---

[1]) Ann. Phys. [4] 10, 647. — [2]) Chem. Weekblad I, 437—449; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1641. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 129—173.

X-Modifikation enthalten, über deren Natur nichts Sicheres bekannt ist, ebensowenig wie über die Mischkristalle, da es nicht gelang, die Rolle des grauen Zinns bei den Umwandlungen zu erkennen. Versuche über den verschiedenen Einfluß des weißen und grauen Zinns auf die Amalgame ergaben kein Resultat. Bei — 38,6° werden alle Amalgame bis 60 Proz. Sn unter Kontraktion fest, es liegt ein eutektisches Gemenge vor, welches im wesentlichen Quecksilber ist, da die Löslichkeit des Zinns fast 0 geworden ist. *Gr.*

A. Hollard und L. Bertiaux. Analyse des käuflichen Zinns und seiner Legierungen [1]). — Als Verunreinigungen fanden sich im käuflichen *Zinn* Arsen, Blei, Wismut, Eisen, Antimon, Kupfer und Schwefel. Zur Best. des Arsens werden 5 g Zinn in HCl gelöst, das Arsen als Trichlorid überdestilliert und titrimetrisch bestimmt. Blei, Wismut und Eisen werden in einer Probe nach Abscheidung des Zinns mit Schwefelammonium in üblicher Weise abgeschieden und bestimmt. Antimon wird aus einer Lsg. in Natriumsulfhydrat und KCl zinnfrei elektrolytisch abgeschieden. Kupfer wird nach Abscheidung des Zinns mit HNO_3 elektrolytisch, S als $BaSO_4$ im Filtrat bestimmt. Blei-Zinnlegierungen werden mit HNO_3 zur Abscheidung des Zinns behandelt, Blei im Filtrat anodisch als PbO_2 bestimmt. *Gr.*

L. u. G. Campredon. Analyse des käuflichen Zinns und Schnellbestimmung des in ihm enthaltenen Wolframs und Eisens [2]). — 10 g Metall werden in Königswasser gelöst, mit NaOH neutralisiert und mit Natriumpolysulfid zur Abscheidung des Bleis, Eisens, Mangans und Zinks als Sulfide vom l. Natriumsulfostannat versetzt. Das Sulfidgemisch wird in HNO_3 gelöst und Blei als Sulfat abgeschieden. Zur Reinigung wird es in Ammoniumacetat gelöst und als Chromat bestimmt. Die Trennung der übrigen Sulfide wird, wie allgemein üblich, ausgeführt. Zur Trennung des Zinns vom Arsen, Antimon und Kupfer wird die Löslichkeit des Sulfids in Oxalsäure benutzt. Die wie oben behandelte Ausgangslösung wird mit 80 g Oxalsäure versetzt und mit H_2S die Sulfide der 3 Elemente gefällt. Die Trennung des Kupfers geschieht durch Behandeln des erhaltenen Niederschlages mit Natriumsulfidlsg., wobei CuS zurückbleibt. Die aus der Sulfosalzlsg. wieder ausgefällten Sulfide werden durch konz. HCl getrennt. As_2S_3 wird auf gewogenem Filter bestimmt. Zur Bestimmung des Schwefels wird die Substanz mit HCl gekocht, der entweichende H_2S in Zinkacetatlsg. aufgefangen und das ausgeschiedene Zinksulfid mit Jod und Thiosulfat titriert. Phosphor wird nach Entfernung des Zinns mit H_2S als Ammoniumphosphormolybdat auf gewogenem Filter bestimmt. Zinnoxyd und Wolframtrioxyd werden durch die Löslichkeit des letzteren in NH_3 getrennt. Zur Schnellbestimmung des Wolframs werden 10 g in Königswasser gelöst und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit 40 ccm verd. HCl aufgenommen und mit 100 ccm kochendem W. behandelt. Die zinnhaltige Wolframsäure wird mit NH_3 gelöst, eingedampft und als WO_3 gewogen. Die Lsg. in HCl wird mit NaOH alkalisch gemacht, wobei die Hydroxyde von Eisen, Kupfer (vollständig) und Zinn (teilweise)

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1128—1131. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 41—45.

ausfallen. Die ersten Metalle werden aus der Lsg. der Hydroxyde in HCl durch H_2S entfernt, während aus dem Filtrat nach Vertreibung des H_2S und Oxydation mit HNO_3 Eisen als Hydroxyd mit Ammoniak gefällt wird und als Oxyd zur Wägung gelangt. *Gr.*

Henri Angenot. Bestimmung des Zinns im Weißblech [1]). — Erhitzt man Weißblechstücke von ungefähr 1 cm Seitenlänge mit der doppelten Menge Natriumsuperoxyd im Eisentiegel, so geht das *Zinn* in Stannat über. Die durch Filtration von Eisenhydroxyd befreite wäss. Lsg. wird mit verd. H_2SO_4 bis zur sauren Rk. versetzt. Es fällt $Sn(OH)_4$ aus, man erhitzt 5 Minuten zum Sieden und bestimmt Sn als Dioxyd. Die Analyse läßt sich in kurzer Zeit ausführen im Gegensatz zu den Methoden von Lunge [2]) und Mastbaum [3]), denen sie sehr überlegen ist. *Gr.*

Henri Angenot. Bestimmung des Zinns, Antimons und Arsens in Erzen und Legierungen [4]). — An Stelle der früher meist benutzten Aufschlußmethode eines *Zinnerzes* mit Soda und Salpeter, welche nur bei Wiederholung der Operation vollkommen ist, führt der Aufschluß mit der 10 fachen Menge Natriumsuperoxyd leicht zum Ziele. Man umgeht hierdurch die lästige Fällung des Zinns als Sulfid. Die Vorteile der Methode bestehen in der größeren Schnelligkeit bei gleicher Sicherheit. Zur Trennung von Zinn und Antimon wird die Superoxydschmelze in Wasser gelöst und auf 2 Vol. W. 1 Vol. A. hinzugefügt. Zinn geht als Natriumstannat in Lsg., während Antimon als Pyroantimoniat mit Eisenhydroxyd gemischt (die Schmelze wird im Eisentiegel ausgeführt) zurückbleibt. Der Rückstand wird in 100 g H_2O, die mit 5 g Weinsäure und 10 g HCl versetzt sind, gelöst, mit Na_2CO_3 alkalisch gemacht und mit 50 ccm Na_2S versetzt, wodurch Eisen als Sulfid abgeschieden wird. Aus der sulfammoniakalischen Lsg. wird Antimon elektrolytisch ausgeschieden. Eventuell vorhandenes Arsen geht als Arseniat mit dem Zinn in Lsg. und wird durch Lösen des bei der Abscheidung des Zinns erhaltenen Niederschlages (vgl. das vorhergehende Referat) in Na_2CO_3 vom Zinn getrennt. Auch bei der Analyse blei- und kupferhaltiger Legierungen gibt die Superoxydmethode gute Resultate. Kupfer bleibt beim Antimoniat zurück. Enthält die Lsg. Blei, so geht ein Teil als Plumbat in Lsg., ein Teil bleibt ebenfalls beim Antimoniat zurück. Aus der zur Abscheidung des Zinns mit H_2SO_4 versetzten Lsg. fällt es mit dem Zinn aus. Man löst den Niederschlag in konz. HNO_3 und vereinigt das Filtrat mit der vom Antimon mit Na_2S befreiten Lsg. zur Gesamtbleibestimmung. *Gr.*

M. Wintgen. Über die Zinnbestimmung im Weißblech nach dem Verfahren von Mastbaum und Angenot [5]). — Vf. hat die Methoden zur Zinnbestimmung im Weißblech von Mastbaum [6]) und Angenot [7]) nachgeprüft. Er kommt nicht zu dem abfälligen Resultat über die Mastbaumsche Methode, empfiehlt jedoch wegen der Flüchtigkeit des

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 521—523. — [2]) Daselbst 8, 424; JB. f. 1895, S. 2828. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. 10, 330; JB. f. 1897, S. 696. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1274—1276. — [5]) Zeitschr. Unters. Nahrungs- u. Genußm. 8, 411—414. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 10, 329; JB. f. 1897, S. 696. — [7]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 521; vgl. die vorigen Referate.

Zinnchlorürs die Anwendung eines Steigrohres beim Lösen des Weißblechs in HCl, ferner die Vergrößerung des Schwefelammoniumzusatzes zur sicheren Trennung von Zinn und Eisen. Das Verfahren von Angenot bietet den Hauptvorteil der Vermehrung des H_2S. Als Nachteil zeigte sich das Auftreten schädlicher Gase beim Lösen der Superoxydschmelze, die zu geringe Menge des Analysenmaterials, die wegen der nicht konstanten Zusammensetzung einzelner Stücke des Weißblechs bedenklich ist. Das Auswaschen des Zinnhydroxydniederschlages von Alkalisulfaten ist zeitraubend und schwierig. Die Ggw. von Blei und Mangan wirkt störend. Die Eisentiegel werden durch das Superoxyd nach kurzem Gebrauch zerstört. Die Analysenergebnisse nach beiden Methoden lieferten gut übereinstimmende Werte, doch gibt Vf. der angeführten Übelstände wegen dem Mastbaumschen Verfahren den Vorzug. *Gr.*

Utz. Zur Untersuchung von verzinnten Geschirren [1]. — Zur Untersuchung von verzinnten Kochgeräten auf einen etwaigen Bleigehalt gibt Vf. ein neues Verfahren an, welches sich auf das von Nissenson und Crotogino [2] zur Aufschließung von Zinnlegierungen empfohlene Verfahren gründet. 0,5 g der Legierung bringt man in ein etwa 50 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen, setzt 7 bis 8 ccm konz. H_2SO_4 zu und erhitzt auf einem gewöhnlichen Schwarzblech mit kleiner Flamme. Bei vollständiger Lsg. ist die Probe bleifrei. Bleibt ein Rückstand von $PbSO_4$ ungelöst, so versetzt man mit etwa 20 ccm Ammoniumoxalatlsg. (1 + 19), etwas W. und dem gleichen Vol. A. Man filtriert, wäscht das $PbSO_4$ mit verd. A., verascht das Filter für sich, raucht mit einem Tropfen H_2SO_4 ab, glüht die ganze Menge $PbSO_4$ und wägt. Gefundene Menge $PbSO_4 \times 0,683$ = Pb-Gehalt von 0,5 g der Verzinnung. *Dz.*

Arthur Rosenheim und Hans Aron. Über einige Komplexsalze des vierwertigen Zinns [3]. — Es wurden die Pyridinium- und Chinoliniumsalze der komplexen *Zinnjodidjodwasserstoffsäure* dargestellt. Das Pyridiniumsalz, $(C_6H_6N)_2SnJ_6$, blauschwarze, glänzende Nadeln, ist luftbeständig, während die Chinoliniumverb., $(C_9H_8N)_2SnJ_6$, schwarze Nadeln, langsam Jod abgibt. Es gelang nicht, ein Ammoniumsalz oder Salze anderer anorganischer Kationen darzustellen. Die von Henderson, Orr und Whitehead [4] erhaltenen Stannialkalitartrate $SnO=(C_4H_4O_6R)_2$ + aq wurden von den Autoren nicht erhalten und als zufällige Gemische bezeichnet. Die Existenz komplexer Zinnweinsäureionen, die nach qualitativen abweichenden analytischen Rkk. zu erwarten waren, wurde durch Messung der Erhöhung, welche die spezifische Drehung der Weinsäure auf Zusatz von $SnCl_4$ und Alkali zeigt, nachgewiesen. Aus 2 Messungsreihen ergab sich, daß 1 At. Zinn sich mit 1 Mol. Weinsäure zu einem komplexen Anion vereinigt. Ferner wurden aus Weinsäure (1 Mol.), SnJ_4 (1 Mol.) und Alkalihydroxyd (6 Mol.) die beiden *Stannialkalitartrate* $K_2(SnO)C_4H_2O_6 \cdot 5\,H_2O$ und $Na_2(SnO)C_4H_2O_6 \cdot 5\,H_2O$ als weiße, in

[1] Österr. Chemikerzeit. 7, 271—272. — [2] Chemikerzeit. 26, 984 (1902). — [3] Zeitschr. anorg. Chem. 39, 170—174. — [4] Chem. Soc. J. 75, 554; JB. f. 1899, S. 301.

Wasser ll. Kristallpulver erhalten. Ihre wahrscheinliche Konstitutionsformel ist:

$$\begin{array}{c}\text{COOR—CHO—CHO—COOR} \\ \diagdown\;\diagup \\ \text{SnO}\end{array}$$

Gr.

J. Bellucci und N. Parravano. Über die Konstitution der Stannate[1]). — Die von früheren Autoren [Frémy, Marignac, Ditte[2])] gefundene Zus. der Bruttoformeln $Na_2SnO_3 . 3H_2O$ und $K_2SnO_3 . 3H_2O$ wird von den Vff. bestätigt. Sie fassen jedoch diese *Stannate* analog den Platinsalzen $[Pt(OH)_6]R_2$ als $[Sn(OH)_6]R_2$ auf. Das Wasser ist chemisch gebunden und wird bei beiden Salzen bei 100° nicht abgegeben. Das Natriumsalz verliert auch bei 140° nur wenig (0,92 Proz.) H_2O, bei Rotglut schmilzt es und gibt alles Wasser ab. Das geschmolzene Salz löst sich nicht in kaltem W., beim Erhitzen wird es hydrolysiert unter Abscheidung von Zinnsäure. Das Kaliumsalz verliert bei 130° 1,4 Proz., bei 150° 1,97 Proz., bei Rotglut 14,50 Proz. Wasser, während 18,09 Proz. berechnet sind. Es zerfällt bei dieser Temperatur in SnO_2 und KOH, letzteres zieht Kohlensäure. Analog verhält sich die Platinverbindung $[Pt(OH)_6]K_2$. Für die Formel $[Sn(OH)_6]R_2$ spricht besonders die Existenz analoger Schwermetallsalze, die durch doppelte Umsetzung erhalten werden. Bleisalz, $[Sn(OH)_6]Pb$, weißer Niederschlag, über H_2SO_4 bis zur Konstanz getrocknet, gibt beim Glühen 3 Mol. H_2O ab und wird dann von heißem Wasser nicht verändert. Baryumsalz, $[Sn(OH)_6]Ba, 4H_2O$, gelatinöser, bald kristallinisch werdender Niederschlag, bei 100° entweichen die 4 Mol. Kristallwasser. Das Salz von Ditte, $SnO_2, 2BaO, 10H_2O$ wurde nicht erhalten. Calciumsalz, $[Sn(OH)_6]Ca$, gelatinöser Niederschlag, der auf dem Wasserbade pulverig wird. Der Körper $SnO_2CaO, 5H_2O$ (Ditte) existiert nicht. Strontiumsalz, $[Sn(OH)_6]Sr$. Die Verb. $2SnO_2, 3SrO, 10H_2O$ (Ditte) wurde nicht erhalten. Der Komplex $[Sn(OH)_6]R_2$ ist bedeutend beständiger als $(SnCl_6)R_2$. Die elektrische Leitfähigkeit des Kaliumsalzes zeigte mit der Zeit fortschreitende Hydrolyse. $\Delta_{1024-1032} = 61$, während $Pt(OH)_6H_2$ den normalen Wert einer 2 basischen Säure $\Delta_{1024-1032} = 21,2$ ergab. Wie die Chlorostannate mit den Chloroplatinaten sind die Stannate $[Sn(OH)_6]R_2$ isomorph mit den Platinsalzen $[Pt(OH)_6]R_2$. *Gr.*

J. Bellucci und N. Parravano. Beitrag zur Kenntnis der Zinnverbindungen[3]). — Im Vergleich zur stabilen Platinchlorwasserstoffsäure, $H_2PtCl_6 (6H_2O)$, zeigt die freie *Zinnchlorwasserstoffsäure* $H_2SnCl_6 (6H_2O)$ nur geringe Beständigkeit. Neben festem KOH aufbewahrt, gibt sie 2 Mol. HCl und 1 Mol. H_2O ab. Es gelingt nicht, wie beim Platin, Penta-, Tetra- usw. Chlorzinnsäuren zu erhalten, noch Derivate darzustellen. Setzt man zur Lsg. der Säure $NaOH$, so zeigt sich, wie die Messung der Leitfähigkeit ergab, kein scharfer Neutralisationspunkt, es tritt Rückgang der Leitfähigkeit ein, während Platinchlorwasstoffsäure scharf die Bildung des neutralen Salzes an der Bildung eines Minimalwertes des spez. Leitvermögens erkennen ließ. Der Komplex K_2SnCl_6, wie die Lsg. der Säure selbst, ist in wäss. Lsg. weitgehend hydrolysiert.

---

[1]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 324—331, 339—346. — [2]) Ann. chim. phys. [5] **27**, 145; JB. f. 1882, S. 343. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] **13**, II, 307—314.

Vf. bezeichnen K_2SnCl_6 als Doppelsalz $SnCl_4 . 2KCl$ und nicht als Komplexverb. *Gr.*

F. Biron. Untersuchungen über Chlorostannate der Formen $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$ [1]). — Außer den in der Literatur schon geschilderten Verbb. K_2SnCl_6, $(NH_4)_2SnCl_6$, Cs_2SnCl_6, $Na_2SnCl_6 . 6H_2O$, $MgSnCl_6 . 6H_2O$, $MnSnCl_6 . 6H_2O$, $CoSnCl_6 . 6H_2O$, $NiSnCl_6 . 6H_2O$, $BeSnCl_6 . 8H_2O$, $CaSnCl_6 . 6H_2O$, $S_2SnCl_6 . 8H_2O$, $H_2SnCl_6 . 6H_2O$, erhielt der Vf. noch Rb_2SnCl_6, $ZnSnCl_6 . 6H_2O$, $FeSnCl_6 . 6H_2O$ und $SrSnCl_6 . 4H_2O$. Anstatt des von Chassevaut [2]) beschriebenen $Li_2SnCl_6 . 8H_2O$ wurde nur $Li_2SnCl_6 . 6H_2O$ erhalten. Die Doppelsalze von $SnCl_4$ mit $BaCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl_2$, $AgCl$, $PbCl_2$ und $TlCl$ konnten nicht isoliert werden. Die Chlorostannate erscheinen als vollkommene Analoga der Chloroplatinate. Das *Ca* nimmt eine Mittelstellung zwischen den Chloroplatinaten und den Chlorostannaten ein, da es in der Form $CaPtCl_6 . 8H_2O$ der Gruppe von *Sr*, *Be* und *Ba* angehört, während es als $CaSnCl_6 . 6H_2O$ zum Typus der Metalle Mg, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu zu rechnen ist. — Die H_2SnCl_6 ist viel weniger beständig als die H_2PtCl_6, daher ist auch der Komplex in den Chlorostannaten nicht so beständig wie in den Chloroplatinaten. Es wurde das Gleichgew. zwischen $CoCl_2 . 6H_2O$, $CoSnCl_6 . 6H_2O$ und $SnCl_4 . 5H_2O$ untersucht, wobei gefunden wurde, daß bei 20° das Salz $CoSnCl_6 . 6H_2O$ sich ohne Beimengung seiner Komponenten aus Lsgg. abscheidet, die nicht weniger als 1,9 und nicht mehr als 5,5 Mol. $SnCl_4$ auf 1 Mol. $CoCl_2$ enthalten. — Bekanntlich teilte Wells [3]) die Haloiddoppelsalze in 3 Gruppen ein: I. Salze, welche ein komplexes Ion bilden; die zu dieser Gruppe gehörenden Salze sind in den Lsgg. entweder gar nicht oder nur sehr wenig dissoziiert; II. Salze, welche in den Lsgg. dissoziieren, aber aus ihnen unverändert wieder auskristallisieren; III. Salze, welche aus ihren Lsgg. nur bei Ggw. eines Überschusses eines Komponenten auskristallisieren. Die Chlorostannate gehören zu verschiedenen Gruppen dieser Klassifizierung, wobei es vorkommt, daß chemisch nahestehende Metalle sich in verschiedenen Gruppen befinden. So stehen z. B. *K* und *Li* in Gruppe II, *Na* aber in III, ebenso *Ni* in II, *Co* in III. Das kommt daher, daß die Zugehörigkeit zu den verschiedenen Gruppen des Wellsschen Systems nicht nur durch den Dissoziationsgrad des Doppelsalzes in der Lsg., sondern auch durch die verschiedene Löslichkeit des Doppelsalzes und seiner Komponenten bedingt ist. *Lw.*

E. W. Biron. Untersuchung der Chlorostannate der Typen $Me^I_2SnCl_6$ und $Me^{II}SnCl_6$. Zur Frage des Metazinnsäurechlorids [4]). — Engel [5]) glaubte 2 Reihen bestimmter chemischer Verbb. isoliert zu haben: die *Metazinnsäure*, lufttrocken $Sn_5O_{11}H_2 . 9H_2O$, im Vakuum getrocknet $Sn_5O_{11}H_2 . 4H_2O$, und die *Parazinnsäure*, welche die entsprechenden Zuss. $Sn_5O_{11}H_2 . 7H_2O$ und $Sn_5O_{11}H_2 . 2H_2O$ aufweist. Ihnen entsprechen die Cl-Anhydride: *Metazinnsäurechlorid*, $Sn_5O_9Cl_2 . 4H_2O$, und *Parazinnsäurechlorid*, $Sn_5O_9Cl_2 . 2H_2O$. Vf. wiederholte diese Versuche

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 489—518. — [2]) Ann. chim. phys. [6] **30**, 142; JB. f. 1893, S. 410. — [3]) Amer. Chem. J. **26**, 389 (1901). — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 933—947. — [5]) Compt. rend. **124**, 765; **125**, 464, 651, 709; JB. f. 1897, S. 704 ff.

und fand, daß die von ihm erhaltenen Präparate der Para- und Metazinnsäurechloride in ihren Eigenschaften denjenigen von Engel vollkommen entsprechen, aber das Metazinnsäurechlorid enthält auf 1 Gew.-Tl. *Sn* mehr als doppelt so viel *Cl* als das Präparat von Engel. Vf. kommt daher zu folgenden Schlüssen: Indem sich die α-Zinnsäure verändert, liefert sie eine Reihe von Abarten der β-Zinnsäure, die sich durch ihren verschiedenen Polymerisationsgrad unterscheiden: je höher die Umwandlungstemperatur, desto höher die Polymerisation. Bei der Einw. von HCl auf die verschiedenen Modifikationen der β-Zinnsäure entstehen Chloranhydride mit verschiedenem Gehalt an *Cl*, je nach dem Polymerisationsgrade der β-Säure. Bei einer sehr beträchtlichen Differenz in ihrer Zus. können sie auch qualitative Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten aufweisen, wie es bei den Meta- und Parazinnsäurechloriden von Engel der Fall ist. Die Verwandlung dieser Chloranhydride in das Derivat der α-Säure, in $SnCl_4$, erfolgte, bei sonst gleichen Bedingungen, je leichter, je geringer die erfolgte Polymerisation ist. *Lw.*

Seltene Erden.

Johannes Schilling. Das Vorkommen der „seltenen Erden" im Mineralreiche [1]). — Vf. hat sich der ebenso mühevollen wie dankenswerten Aufgabe unterzogen, einen möglichst vollständigen Überblick über diejenigen Mineralien zu geben, welche seltene Erden in mehr oder weniger großer Menge enthalten. Außer den Cerit- und Yttererden sind auch die Thor- und Zirkonverbb. dazu gerechnet. Vf. meint, daß man nach unserer heutigen Kenntnis fast besser von „häufigen Erden" sprechen könnte, und daß besonders bei den sekundären Lagerstätten (in Sandablagerungen) an eine Erschöpfung nicht zu denken ist, auch wenn, was sicher anzunehmen ist, die industrielle Verwendung eine noch größere würde, als jetzt schon der Fall ist. Die Einteilung und Reihenfolge der Mineralien ist genau an die tabellarische Übersicht der Mineralien von Groth angelehnt. Bei jedem einzelnen Mineral folgt auf die Zusammenstellung der Literatur eine chronologische Tabelle der Analysen, dann die Beschreibung des Minerals und endlich, worauf der Hauptwert gelegt ist, die Fundorte in geographischer Ordnung. *A.*

G. P. Tschernik. Die Resultate der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer amerikanischen Abart von Gadolinit und ihrer Einsprenglinge [2]). — Vf. führte 3 quantitative Analysen von Gadolinitabarten aus, von denen 2 einer und derselben Stufe angehörten und vom Staate Idaho in Nordamerika herrührten, die dritte aus Ytterby stammte. Die Grundmasse der Stufe bildete ein Gadolinit vom spez. Gew. 4,382, der der Formel $FeBe_2Y_2Si_2O_{10}$ ziemlich nahe kam. Er enthält: BeO 9,98 Proz., FeO 12,74 Proz., MgO 0,21 Proz., CaO 0,60 Proz., SiO_2 24,41 Proz., ThO_2 0,30 Proz., Y_2O_3 42,94 Proz., Ce_2O_3 1,94 Proz., $(La, Pr, Nd)_2O_3$ 5,52 Proz., M_2O_3, K_2O, Na_2O Spuren, H_2O 0,48 Proz., Summe = 99,12 Proz. Die Einsprenglinge bildeten flaschengrüne längliche Körner, besaßen ein spez. Gew. 4,536 und enthielten: Y_2O_3

[1]) München und Berlin. R. Oldenbourg. 4°. 115 Seiten. 12 Mk. —
[2]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 287—301.

51,94 Proz., Ce_2O_3 14,49 Proz., SiO_2 26,08 Proz., BeO 0,54 Proz., ThO_2 2,77 Proz., FeO 1,58 Proz., CaO 0,62 Proz., *MgO*, *MnO*, *K_2O*, *Na_2O* Spuren, H_2O 0,17 Proz., Summe = 98,99 Proz. Daraus folgert der Vf., daß diese Abart von Gadolinit durch die Formel auszudrücken ist: $16[Y_2O_3.2(SiO_2)] + 2[2(Ce_2O_3).3SiO_2] + ThSiO_4 + Be_2SiO_4 + 2FeO + CaO + 5H_2O$. — Der Gadolinit aus Ytterby, aus dem der Vf. die Yttererden darstellte, besitzt ein spez. Gew. 4,223 und enthält: Y_2O_3 48,32 Proz., Ce_2O_3 2,48 Proz., $(La, P_2, Nd)_2O_3$ 4,91 Proz., FeO 12,99 Proz., BeO 1,03 Proz., CaO 0,62 Proz., MgO 0,65 Proz., SiO_2 28,87 Proz., *Al_2O_3*, *ThO_2*, *K_2O*, *Na_2O* Spuren, H_2O 0,39 Proz., Summe = 100,26 Proz. Diese Abart entspricht daher der allgemeinen Formel $R_2'''R''Si_2O_8$. *Lw.*

Elektrodon-Gesellschaft m. b. H. Berlin. Verfahren nebst Vorrichtung zur Darstellung von schwer schmelzbaren oxydfreien Metallen, insbesondere der Metalle der seltenen Erden. [D. R.-P. Nr. 154691][1]. — Oxyde oder sonstige Verbb. der Metalle werden in feinster Verteilung mit einem erheblichen Überschuß von Mg oder dergl. gemischt, und die Mischung wird in einer H- oder N-atm. verbrannt. wobei von außen reichlich Wärme zugeführt werden muß, und zwar so viel, daß die Reduktion etwa bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens stattfindet. Die nach erfolgter Reduktion entstandenen Hydride und Nitride werden zur Abscheidung von MgO einer entsprechenden Reinigung unterworfen und dann bis zur völligen Abtreibung von H oder N in einem Behälter erhitzt, welcher gestattet, die aus den Hydriden oder Nitriden abgespaltenen Gase abzuziehen oder chemisch zu binden. Die zur Ausführung des Verfahrens dienende Vorrichtung wird ausführlich an der Hand einer Skizze beschrieben. *Bsch.*

W. Muthmann und L. Weiss. Untersuchungen über die Metalle der Cergruppe[2]. — Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der früheren[3] über Schmelzelektrolyse von Chloriden der seltenen Erden. — I. *Darstellung der Materialien* erfolgte im wesentlichen nach der Demarçay-Drossbachschen Methode, d. h. durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate aus ganz schwach alkalischer Lsg. 20 kg Oxyde wurden in Portionen von je 5 kg verarbeitet, indem sie zuerst in der eben hinreichenden Menge Salpetersäure gelöst und sodann mit der gleichen Menge Salpetersäure versetzt wurden, worauf man diese durch Magnesia neutralisierte. Die Zus. der Doppelsalze ist $2M(NO_3)_3 . 3Mg(NO_3)_2 . 24H_2O$. Etwas überschüssige Magnesia fällt Fe, Mn, Al, SiO_2 und P_2O_5 aus. Die Fraktionierung erfolgte in der von Auer v. Welsbach angegebenen Weise. Nach vierwöchentlichem Fraktionieren (täglich 2 Kristallisationen) ergaben sich folgende Fraktionen: 1. Viel La, wenig Ce und Pr; 2. viel Pr, wenig Ce, La und Nd; 3. Pr und Nd, kein Ce und Sa; 4. sehr viel Nd, wenig Pr, Spur Sa; 5. Sa und Nd mit allem Gd, Y, Eb, Ho. Natürlich waren die Mengen dieser Fraktionen nach der Art des Ausgangsmaterials sehr verschieden. Aus 1. wurde nach geeigneter Entfernung des *Cers* durch Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate als schwerst löslicher Teil reines *Lanthan* dargestellt. Aus 2. konnten in analoger Weise 400 g *Praseodym-*

[1] Patentbl. **25**, 1610. — [2] Ann. Chem. **331**, 1—46. — [3] Daselbst **320**, 231 (1901) u. **325**, 261 (1902).

oxyd herausfraktioniert werden. Fraktion 3. wurde in 2 Teile zerlegt, von denen der schwerer 1. zu 2., der leichter 1. zu 4. wanderte. Die sehr große Fraktion 4. ergab bei der weiteren Verarbeitung 3 kg Oxyd von 99,5 Proz. *Neodymoxyd* (rein graublau). Bei der Fraktion 5. ließ sich — wegen der großen Löslichkeit — die systematische Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate nicht fortsetzen. Es wurde deswegen aus den heißen konz. Lsgg. durch schnelles Abkühlen ein Teil des Materials ausgeschieden und dieser sowie die Mutterlauge in ähnlicher Weise weiter geteilt und die Fraktionen sodann nach dem Absorptionsspektrum sortiert. Schließlich ergaben sich 315 g reines *Samariumoxyd* nach Ausscheidung aller anderen Erden. Bemerkenswert ist, daß sich aus *Magnesium-Samariumnitrat*lsgg. bei erhöhter Temperatur reines $Mg(NO_3)$ — also kein Doppelsalz! — abscheidet, was beim Nd nie eintritt. — Die vom Sa getrennten *Yttererden* lieferten durch mehrfache Fällung mit Oxalsäure in heißer saurer Lsg. ziemlich reines *Erbium*, das im Gegensatz zu den sonst beschriebenen roten Erbiumlsgg. gelbe Lsgg. lieferte. Das Absorptionsspektrum stimmt den Wellenlängen nach mit älteren Angaben überein, doch sind in den Intensitäten der einzelnen Linien erhebliche Abweichungen vorhanden, woraus auf die *Zerlegbarkeit des Erbiums* in mindestens 2 Komponenten zu schließen ist. — II. *Darstellung der Metalle.* Diese erfolgte durch Schmelzelektrolyse der Chloride, jedoch in größerem Maßstabe als früher (l. c.), wobei bessere Ausnutzung des Materials und des Stromes erreicht werden konnte. Es wurden nur reine Chloride — ohne Zusatz von $BaCl_2$ oder $NaCl$ — elektrolysiert. Die mangelhaften Stromausbeuten, die bei den älteren Versuchen auf eine weitgehende Verteilung des Metalles im Elektrolyten zurückzuführen waren, ließen sich dadurch verbessern, daß beim Sinken der Temperatur (metallische Leitung im Bade) die Anode tief eingesenkt wurde, wodurch heftige Chlorentw., Regenerierung des Chlorids stattfand, so daß beim Emporziehen der Anode in normale Lage die Temperatur stark stieg und das Metall zusammenschmolz. — Viel schwieriger als *Cer* und *Mischmetall* (Legierung der Erdelemente) sind die anderen Metalle von höherem Smp. zu erhalten. Ihre Darst. gelang mit einer kurzen Kohlenkathode, die in einen mit Asbestschnur umwickelten Eisenstab gekittet war. Das Einschmelzen des Chlorids erfolgte mit 30 bis 40 Amp. bei 8 Volt. — *Lanthan* kann mit 50 Amp. bei 10 bis 15 Volt erhalten werden. *Neodym* erfordert 90 bis 100 Amp. bei 15 bis 22 Volt, *Praseodym* nur etwa 70 Amp. Bei der Darst. des letzteren traten bisweilen lästige Störungen durch Bildung von PrO_2 auf. — Während sich Cer im Porzellantiegel unter NaCl–KCl umschmelzen läßt, gelingt das Umschmelzen von La, Pr und Nd nur in Magnesiatiegeln unter Chlorbaryum im Kokswindofen. — Die Darst. des sehr hoch schmelzenden *Samariummetalles* bot erhebliche Schwierigkeiten. Es gelang nur mit einer Kathode von 2,5 mm Durchmesser und 100 Amp., am besten unter Zusatz von Chlorbaryum. Umschmelzen des Metalles war nicht möglich. Es ist weißlichgrau, läuft an der Luft gelb an, ist spröde und besitzt Stahlhärte, $d = 7{,}7$ bis 7,8. Dies Material enthielt 97,90 Proz. Sa. — III. *Vergleichende Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften von Cer, Lanthan, Neodym und Praseodym. Farbe.* Polierte Flächen sind beim La zinnweiß, beim Cer eisen-

ähnlich, bei Nd und Pr weiß mit Stich ins Tombakfarbene. Die Politur hält sich am besten beim Pr. Die Härte der Metalle liegt zwischen Kalkspat und Flußspat; es läßt sich folgende Reihe steigender Härte aufstellen: Pb, Sn, Ce, La, Zn, Nd, Pr, Sm. Die Dichte wurde durch Wägung blasenfreier parallelepipedischer Metallstücke in Luft und CCl_4 ermittelt. *Cer*: $d = 7{,}0424$; *Lanthan*: $d = 6{,}1545$; *Neodym*: $d = 6{,}9563$; *Praseodym*: $d = 6{,}4754$. Daraus ergeben sich (in derselben Reihenfolge) die Atomvolumina: 19,917, 22,547, 21,709, 20,765 und für Sa 19,36. Es nehmen also die Atomvolumina von La bis Sa ziemlich regelmäßig ab, während Cer aus der Reihe herausfällt; deswegen wäre es wohl zweckmäßig — im Anschluß an einen Vorschlag Brauners —, im periodischen System alle seltenen Erdmetalle — ausgenommen Cer — zum Lanthan zu stellen und nicht, wie Brauner tut, dem Lanthan eine Sonderstellung einzuräumen. Die Bestimmung der *Schmelzpunkte der Metalle der seltenen Erden* ist sehr schwierig, weil sie mit N, H, Kohlenwasserstoffen, CO_2 und CO reagieren. Die Bestimmung gelang unter einer Kalium-Natriumchloriddecke im Magnesiatiegel mit Hilfe eines Fühlhebelapparates, der das Schmelzen anzeigte (Fig. im Original). Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement bestimmt. *Cer*: Smp. 900°, *Lanthan*: Smp. 1085°, *Neodym*: Smp. 1115°, *Praseodym*: Smp. 1215°. — Die *Verbrennungswärmen der Erdmetalle* wurden in der Berthelot-Mahlerschen Bombe in Sauerstoff von 24 Atm. ausgeführt.

	Verbrennungswärme für 1 g Metall	Verbrennungsprodukt	Bildungswärme pro Mol. Oxyd
Cer	1603,15 cal.	CeO_2	224,6 Cal.
Lanthan	1602,10 „	La_2O_3	444,7 „
Neodym	1506 „	Nd_2O_3	435,1 „
Praseodym	1466,8 „	Pr_2O_3	412,4 „
Mischmetall	1655,5 „	Me_2O_3 + 40 Proz. CeO_2	535,9 „
Magnesium	5870,8 „	MgO	143,0 „
Aluminium	7140 „	Al_2O_3	385,6 „

Berechnet man die Bildungswärmen auf Äquivalente, so ergibt sich die höchste Bildungswärme für das (yttererdenhaltige) Mischmetall. Nach den angeführten Zahlen muß sich wohl Cerdioxyd, aber nicht La_2O_3 durch Al reduzieren lassen, was Versuche bestätigten. Das Mischmetall ist bezüglich seines Reduktionsvermögens dem Aluminium weit überlegen. *Kpl.*

W. Muthmann und H. Beck. Über einige Legierungen des Cers und des Lanthans[1]). — Die Darst. von *Legierungen der* elektrolytisch gewonnenen *Erdmetalle (Cer* und *Lanthan)* erfolgte in der Weise, daß das zu legierende Metall unter einer Kalium-Natriumchloriddecke geschmolzen wurde, worauf man das Erdmetall mit einem Eisendraht in die geschmolzene Masse hineintauchte. 1. *Cer* und *Aluminium* vereinigen sich unter heftiger Wärmeentw. zu der Verb. $CeAl_4$, die von überschüssigem Al durch heiße Kalilauge getrennt werden kann. Rhom-

[1]) Ann. Chem. 331, 46—58.

bische oder monokline Prismen (Messungen von Groth) $d = 4{,}193$. Verbrennungswärme pro 1 g Legierung 3441,19 cal.; hieraus ergibt sich die Bildungswärme pro 1 g Legierung zu 499,3 cal. 2. *Lanthan* und Aluminium vereinigen sich gleichfalls unter Wärmeentw. zu $LaAl_4$. Rhombische oder monokline Kristalle, isomorph mit $CeAl_4$ (Messungen von Groth) $d = 3{,}923$. Verbrennungswärme pro 1 g $LaAl_4 = 3481{,}6$ cal. Bildungswärme pro 1 g $LaAl_4 = 395{,}4$ cal. $CeAl_4$ und $LaAl_4$ sind sehr beständig. 3. *Cer* und Magnesium bilden wirkliche Legierungen (feste Lsgg.) miteinander. Die silberweißen, stark glänzenden Legierungen sind außerordentlich spröde und haben muscheligen Bruch. An der Luft unveränderlich, verbrennen mit sehr hellem Licht. Unangreifbar von Laugen, ll. in Säuren. Eine Legierung von 46,94 Proz. Ce und 52,76 Proz. Mg hatte $d = 2{,}744$ und eine Verbrennungswärme von 3952,4 cal. pro 1 g Legierung; hieraus folgt, daß der Legierungsvorgang endotherm verläuft. 4. *Cer* und Zink vereinigen sich explosionsartig zu homogenen Legierungen. *Cer-Zink* ist spröde und hat hohen Smp.; wird von W. nicht, von heißen Laugen wenig angegriffen, löst sich sehr leicht in Säuren, verglimmt an der Luft beim Erhitzen. Der Legierungsvorgang verläuft exotherm. 94,48 cal. pro 1 g Legierung von 33,75 Proz. Ce und 66,26 Proz. Zn. Cer-Zink und die anderen Legierungen absorbieren zwischen 200 und 400° reichlich Wasserstoff unter Bildung von Hydrüren; bei 900° bilden sich aus *Cer-Magnesium* in Stickstoff *Nitride*. — Cer löst sich in der Hitze schnell und reichlich in Quecksilber. *Ceramalgame* mit weniger als 3 Proz. Ce sind ganz flüssig, die von 3 bis 8 Proz. sind weich und teigig, während die Amalgame mit höherem Cergehalt fest sind. Mit H_2O reagieren sie unter H-Entw. Mit Sn und Pb konnten Ce und La nicht legiert werden. *Kpl.*

W. Muthmann. Nachtrag [1]). — Der Vf. verwahrt sich dagegen, daß gegen ihn und seine Mitarbeiter in bezug auf die vorstehend referierten Untersuchungen aus der Patentschrift von R. Escales [2]) Prioritätsreklamationen erhoben werden. Das Patent wird inhaltlich scharf kritisiert. *Kpl.*

L. Weiß und O. Aichel. Über die Reduktion von Metalloxyden mit Hilfe von Ceritmetallen [3]). — Für die Reduktionswirkung eines Elementes ist in erster Linie seine Verbrennungswärme (bezogen auf 1 Atom O) maßgebend. Wie eine Tabelle der Verbrennungswärmen von Matignon zeigt, sind sehr gute Resultate von Al und Mg zu erwarten, was denn auch durch Versuche von Goldschmidt und Winkler bestätigt worden ist. Für die Darst. regulinischer Metalle von hohem Smp. ist es sehr förderlich, wenn das reduzierende Metall — abgesehen von hoher Verbrennungswärme — ein Oxyd mit tiefliegendem Smp. bildet; außerdem muß es einigermaßen luftbeständig sein und eine geeignete niedrige Entzündungstemperatur besitzen. Diese für starke Reduktionswirkungen erforderlichen Eigenschaften finden sich bei den seltenen Erdmetallen [4]). Die Verbrennungswärme des Mischmetalles (etwa 45 Proz. Ce, 20 Proz. La, 15 Proz. Di, 20 Proz. Sa, Er, Gd, Y usw.) übertrifft die des Mg, was besonders dem La, Di, Sa, Gd und

[1]) Ann. Chem. **331**, 60—63. — [2]) D. R.-P. Nr. 145820 vom 23. Okt. 1903. — [3]) Ann. Chem. **337**, 370—389. — [4]) Vgl. die vorstehenden Referate.

den Yttermetallen zuzuschreiben ist. Das Oxyd des Mischmetalles ist viel leichter schmelzbar als Al_2O_3 und MgO, ferner entzündet es sich bereits bei 150°, also viel tiefer als Al, Mg und Ca, so daß in einem Reduktionsgemisch mit Mischmetall sich die Verbrennung sehr schnell fortpflanzt und so eine hohe Wärmekonz. erreicht wird. Ein Nachteil des Mischmetalles ist, daß man es nicht in feinpulverige Form bringen kann, sondern als Drehspäne verwenden muß, die nicht sehr lange haltbar sind. Zur Einleitung der Rk. in einem Reduktionsgemisch mit Mischmetall ist verwendbar ein Gemenge von 7 Tln. $KClO_3$, 40 Tln. BaO_2 und 10 Tln. Al. Die Rk.-Prodd. sind nie Ba- oder Al-haltig. Die Rkk. wurden in hessischen Tiegeln mit Magnesiafutter ausgeführt. — Sehr heftig verläuft die Reduktion von Fe_2O_3, Cr_2O_3, NiO und CoO mit Mischmetall. Es resultieren cerfreie, regulinische Metalle schon mit kleinen Substanzmengen. Weniger heftig ist die Rk. bei Mn_3O_4. Molybdänsäure liefert mit Mischmetall silberweiße Kugeln von reinem *Molybdän*, die nicht magnetisch sind; in der Schlacke ist nur wenig Molybdän. *Wolframsäure* wird durch Mischmetall reduziert, doch war bisher ein Wolframregulus nicht zu erhalten. Ebenso konnte aus *Uranoxyd* noch kein geschmolzenes Metall gewonnen werden. Mit *Vanadinsäure* reagiert Mischmetall bei größeren Substanzmengen außerordentlich heftig; es resultiert ein einheitlicher Regulus, dessen Oberfläche deutlich hexagonale Kristalle (verzwillingte Rhomboëder) zeigte. Metallisches *Vanadin* ist härter als Stahl und Quarz; es ist sehr politurfähig und an der Luft durchaus haltbar, unmagnetisch und ziemlich spröde. Vd wird in der Hitze von HF und konz. H_2SO_4 gelöst, HNO_3 und Königswasser lösen schon in der Kälte. KOH in Lsg. greift es nicht an, dagegen wird es durch schmelzende Alkalien, Na_2CO_3 und KNO_3 zu Vanadaten oxydiert. Titrimetrische Analyse zeigte die Reinheit des Metalles. — Aus *Niobsäure* erhält man in lebhafter Rk. mit Mischmetall reines Niobmetall ohne Andeutung von Kristallisation. *Niob* ist fast so hart wie Vanadin, auf der Bruchfläche rein silberweiß und luftbeständig. Es löst sich nur in konz. H_2SO_4 und HF farblos, nicht in HCl, HNO_3, Königswasser. — Vanadin und Niob sind in hohem Maße passivierbar.

	Aktivitätspotential		Passivitätspotential	
Niob	+ 0,77 V.	gegen $^1/_1$ n-KCl	— 1,68 V.	gegen $^1/_1$ n-KCl.
Vanadin . .	+ 0,46 V.		— 0,92 V.	

Tantalsäure wird von Mischmetall in ziemlich heftiger Rk. zu einem von Blasen und Schlacken durchsetzten Metall red. Tantal ist auf geschliffener Fläche rein silberweiß und an der Luft beständig, sehr hart, in Säuren nicht l., liefert mit schmelzenden Alkalien *Tantalate*. — Mit *Wismutoxyd* reagiert Mischmetall unter Explosion. — Mit SiO_2 und ZrO_2 reagiert Mischmetall nur schwach; mit PbO, SnO und TiO_2 tritt heftige Rk. ein, es bilden sich jedoch nicht reine Metalle, sondern Legierungen von Pb, Sn und Ti mit den seltenen Erdmetallen. — B_2O_3 wird von Mischmetall glatt red., liefert aber keinen *Borregulus*, sondern Sinterkörper. *Kpl.*

R. J. Meyer. Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelcarbonate [1]). — Die Löslichkeit der Carbonate der seltenen

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 97—125; vgl. JB. f. 1903, S. 487.

Erden in konz. K_2CO_3-Lsg. (50 Proz.) ermöglicht infolge der verschiedenen Löslichkeit in verdünnteren Lsgg. eine Trennung dieser Erden, die sich für manche Zwecke als geeignet erwies. Verd. man die konz. Lsgg. vorsichtig mit W., so fallen die kristallisierten Doppelcarbonate von der allgemeinen Formel $K_2R_2(CO_3)_4 + aq.$ in folgender Reihenfolge aus: *Lanthan*, *Praseodym*, *Cer*, *Lanthan*. Besondere Anwendung fand die Methode zur Reinigung des Lanthans von geringen Verunreinigungen der anderen Erden, sowie zur Reinigung des Praseodyms besonders vom Neodym. Reines Praseodymsuperoxyd, welches beim Glühen des Oxalats entsteht, besitzt die Formel $Pr_6O_{11} = 4PrO_2Pr_2O_3$. Die Formel von Auer und Jones, $Pr_4O_7 = 2PrO_2Pr_2O_3$, ist zu verwerfen. Das Oxyd Pr_6O_{11} läßt sich durch Zumischung von Cerdioxyd nicht zu PrO_2 oxydieren, welches entsprechend Brauners Angaben zwischen 400 und 450° beim Zersetzen des Nitrats entsteht. Die Lsg. von Kaliumcercarbonat gibt mit H_2O_2 sehr empfindlich die Gelbfärbung, welche von Superoxydbildung herrührt, in Lsgg., bei denen die Rk. von Lecoq de Boisbaudran versagt. Die Doppelcarbonate mit $(NH_4)_2CO_3$ sind schwerer l., entsprechen jedoch in der Zus. den Kaliumverbb., während die Natriumverbb. abweichende Zus. zeigen und meist gelatinöse Niederschläge darstellen, deren Analysenresultate nicht ganz sicher sind. *Alkalilanthancarbonate:* $K_2La_2(CO_3)_4\,12\,H_2O$, weiße, seidenglänzende Kristalle; $Na_6La_4(CO_3)_9\,20\,H_2O$, gelatinöser, nicht kristallinisch werdender Niederschlag, lufttrocken analysiert; $(NH_4)_2La_2(CO_3)_4\,4\,H_2O$, anfangs amorpher, später kristallinisch werdender Niederschlag. *Alkalicercarbonate:* $K_2Ce_2(CO_3)_4\,12\,H_2O$, bald kristallinisch werdender Niederschlag; $Na_6Ce_4(CO_3)_9\,24\,H_2O$, gelatinös; $(NH_4)_2Ce_2(CO_3)_4\,6\,H_2O$, kristallinischer, im Fällungsmittel sehr wenig löslicher Niederschlag. *Alkalipraseodymcarbonate:* $K_2Pr_2(CO_3)_4\,12\,H_2O$, feine hellgrüne Nadeln; $Na_6Pr_4(CO_3)_9\,22\,H_2O$(?), amorpher Niederschlag; $(NH_4)_2Pr(CO_3)_4\,4\,H_2O$, hellgrüner kristallinischer Niederschlag. *Alkalineodymcarbonate*: $K_2Nd_2(CO_3)_4\,12\,H_2O$, längere, zu Büscheln angeordnete spitze Nadeln; $Na_6Nd_4(CO_3)_9\,22\,H_2O$, amorpher blaßvioletter Niederschlag, im Überschuß von Na_2CO_3 etwas löslich; $(NH_4)_2Nd(CO_3)_4\,4\,H_2O$, regelmäßig entwickelte Prismen. *Gr.*

G. Urbain und H. Lacombe. Reihenordnung der seltenen Erden [1]). — Als Hauptcharakteristikum für die Reihenfolge nahe verwandter Elemente betrachten die Vff. den Grad des Isomorphismus und hiermit im Zusammenhang die Löslichkeit der Verbb. In einer Reihe folgen also zwei solche Elemente unmittelbar aufeinander, deren analoge Verbb. durch fraktionierte Kristallisation am schwersten voneinander getrennt werden. Bei den *seltenen Erden* läßt sich eine solche Reihenordnung aufstellen, nämlich: La, Ce, Pr, Nd, Sa, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er, Tu, Ya (Sc gehört nach Ansicht der Vff. nicht zu den seltenen Erden). In dieser Reihenfolge werden die seltenen Erden gewöhnlich bei der Fraktionierung abgeschieden. Ausnahmen kommen zwar bei gewissen Erdkombinationen vor, sprechen aber nicht gegen die Regel. — Die erwähnte Reihenfolge steht scheinbar in bestimmter Beziehung zur Basizität und zum Atomgewicht der Erden. *Kpl.*

[1]) Chem. News 90, 319—320; vgl. auch JB. f. 1903, S. 482.

Wilhelm Wild. Über die Bestimmung des Atomgewichts seltener Erden[1]). — An Stelle der gewichtsanalytischen Atomgewichtsbestimmung durch Überführung des Sulfats in Oxyd bzw. umgekehrt schlägt Vf. für die Sesquioxyde des *Lanthans*, *Didyms*, *Samariums*, *Yttriums*, *Erbiums*, *Ytterbiums* ein titrimetrisches Verfahren vor, welches aus der Löslichkeit der durch Glühen des Oxalate erhaltenen Oxyde in $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure beruht. Die Lsg. von 0,1 g Oxyd in 30 bis 40 ccm $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure wird mit Kaliumoxalat versetzt und mit $^1/_{10}$ n-KOH unter Zusatz von Phenolphtaleïn bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. Zur Illustrierung der Brauchbarkeit dieser leicht ausführbaren Methode hat Vf. Atomgewichtsbestimmungen nach beiden Methoden ausgeführt. Zur Vermeidung der Bildung saurer Sulfide, die bei 360° den neutralen Sulfaten hartnäckig anhaften, schlägt er vor, auf 450° zu erhitzen, bei welcher Temperatur noch keine Zersetzung der neutralen Sulfate und schnellere Gewichtskonstanz erreicht wird. *Gr.*

Carl Benedicks. Über die Atomvolumina der seltenen Erden und ihre Bedeutung für das periodische System[2]). — Die aus der Untersuchung von verschiedenen Verbb. (Sulfate, Seleniate, Oxyde usw.) abgeleiteten Atomvolumina der seltenen Elemente, *Praseodym*, *Samarium*, *Gadolinium*, *Erbium* und *Ytterbium*, liegen trotz einzelner Ausnahmen, die sich auch bei den Atomvolumina der Metalle, die Muthmann ausgeführt hat, zeigen, sehr nahe an der geraden Linie, welche Cer und Wolfram verbindet. Vf. faßt demnach die seltenen Erden vom Lanthan bis zum Ytterbium zusammen und bringt sie in der III. und IV. Vertikalreihe des periodischen Systems unter, wodurch der leere Raum in der 8. und 9. Horizontalreihe des Mendelejeffschen Systems fortfällt. *Gr.*

Bohuslaw Brauner und Jan Picek. Saure Sulfate der seltenen Erden (Erdschwefelsäuren[3]). — Die wasserfreien neutralen Sulfate wurden in möglichst wenig Eiswasser gelöst und mit viel konz. H_2SO_4 in saure Sulfate übergeführt. Entsprechend den Chromschwefelsäuren Recouras[4]) wurden die Salze als Erdschwefelsäuren aufgefaßt. Die Sulfate der 3 wertigen Erdmetalle besitzen die allgemeine Formel $R_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$ oder $R(SO_4H)_3$. Abweichend ist das Thoriumhydrosulfat zusammengesetzt, $Th(SO_4)_2H_2SO_4$. Beim Erhitzen der Sulfate bis auf 280° zeigte sich nicht, wie zu erwarten, daß die Stabilität der sauren Sulfate parallel ging mit der basischen Natur des einzelnen Erdmetalls, während diese Parallelität bei den Nitraten vorhanden und bei den neutralen Sulfaten höchstwahrscheinlich ist. *Ceroschwefelsäure*, $Ce_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, weiße, glänzende Nadeln; *Lanthanschwefelsäure*, $La_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, weiße, seidenglänzende Nadeln; *Praseodymschwefelsäure*, $Pr_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, hellgrüne, seidenglänzende Nadeln; *Neodymschwefelsäure*, $Nd_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, hellrosenrote, feine Kristallnadeln; *Samariumschwefelsäure*, $Sm_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, hell goldgelbe Nadeln; *Ytterbiumschwefelsäure*, $Y_2(SO_4)_3\,3\,H_2SO_4$, farblose, säulenförmige Kriställchen; *Saures Thoriumsulfat*, $Th(SO_4)_2H_2SO_4$, weiße Nadeln. *Gr.*

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 191—197. — [2]) Daselbst **39**, 41—48. — [3]) Daselbst **38**, 322—341. — [4]) Compt. rend. **114**, 477; **116**, 1367; JB. f. 1892, S. 753; f. 1893, S. 570.

Wilhelm Biltz. Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden[1]). — I. *Über die Acetylacetonate und die Wertigkeit des Thoriums und der Ceriterden.* a) *Thoriumacetylaceton* wird zweckmäßig dargestellt durch Versetzen einer Thornitratlsg. mit einer Lsg. von Acetylaceton in möglichst wenig Ammoniak und Ausfällen des Salzes durch wenig Ammoniak, Smp. 171°. Aus der alkoh. Lsg. des Thoriumacetylacetons fällt trockenes NH_3 die *Additionsverb.* $[Th(C_5H_7O_2)_4]_2NH_3$ in feinen weißen Prismen. Diese entstehen aus W. nicht. Aus einer Anilinlsg. kristallisiert *Thoriumacetylacetonanilin*, $(ThR_4)_2C_6H_5NH_2 (R{=}C_5H_7O_2)$. ThR_4 zeigte in CS_2 nach der Siedepunktsmethode normales Mol.-Gew., in Äthylenbromid ist es polymerisiert, ebenso in kaltem Bzl.; in Bromoform, Chlf. und A. ergaben sich Werte, die mit der Siededauer abnahmen, was auf eine Rk. zwischen Gelöstem und Lösungsmittel deutet. In A. sind folgende Rkk. anzunehmen:

$$CH_3 . C{\lessgtr}^{CH.CO.CH_3}_{OTh/4} + 2C_2H_5OH = CH_3.C{<}^{(OC_2H_5)_2}_{OTh/4} + CH_3.CO.CH_3$$

$$CH_3 . C{<}^{(OC_2H_5)_2}_{OTh/4} = CH_3COOC_2H_5 + C_2H_5 . Th/4$$

b) *Didymacetylaceton* kann in A. oder, wie das Thoriumsalz, in W. dargestellt werden, Smp. 146 bis 147°. Bildet mit Ammoniak eine Verb. $(DiR_3)_3 2NH_3$; mit Pyridin entsteht auch ein Additionsprod. In CCl_4 zeigt es mit zunehmender Konz. steigendes Mol.-Gew. *Didymchlorid*, das zum Vergleich herangezogen wurde, zeigt in A. normales Mol.-Gew. c) *Praseodymacetylaceton*, PrR_3, wurde wie b) in W. dargestellt, Smp. 146°; l. in CS_2, Ä., $CHCl_3$, Bzl., A. Löst sich in CCl_4 sehr langsam, aber reichlich. d) *Neodymacetylaceton*, NdR_3, violette, kristallinische Masse, Smp. 144 bis 146°, verhält sich sonst wie die Praseodymverb. Beide Verbb. sind in CS_2 oder Äthylsulfid dimol., wie ja nach den Resultaten bei b) zu erwarten. e) *Samariumacetylaceton*, Darst. und Löslichkeit wie bei den beschriebenen Salzen, Smp. 146 bis 147°; bildet Ammoniakadditionsprodd., ist in CS_2 dimol. f) *Ceroacetylaceton* kann aus W. dargestellt werden, neigt jedoch zur Hydrolyse. Seine Zus. ist $CeR_3 . 3H_2O$, Smp. 145°, hellgelb, gut kristallisiert, läßt sich nicht unzersetzt umkristallisieren. Gibt ein hexagonal kristallisierendes Additionsprod. $(CeR_3)_2NH_3$. Eine alkoh. Lsg. von Ceroacetylaceton gibt mit Goldchlorid prachtvolle Dunkelrotfärbung; Analogon zur Bildung des Cassiusschen Purpurs. g) *Lanthanacetylaceton* hat — aus wäss. Lsg. — die Zus. $LaR_3 . 2H_2O$, Smp. des wasserfreien Salzes 185°, addiert NH_3. — Das *Lanthanchlorid*, $LaCl_3 . 2C_2H_5OH$, zeigt in A. normales Mol.-Gew. — Zum Vergleich mit den seltenen Erden wurde auch *Aluminiumacetylaceton* aus wäss. Lsg. dargestellt, addiert nicht NH_3; es ist monomol. in CS_2. — Nach all diesen Angaben bestehen charakteristische Unterschiede zwischen den Acetylacetonaten der seltenen Erden nicht. Die Mol.-Bestst. bestätigen die übliche Valenz der seltenen Erden. II. *Thoriumacetylaceton als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestst. von Thorium.* Die Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit des Thoriumacetylacetonats legte den Gedanken nahe, dieses Salz zu Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums zu benutzen und mit seiner Hilfe die von

---

[1]) Ann. Chem. 331, 334—358.

Brauner vermutete Spaltbarkeit des Thoriums festzustellen. Alle Versuche nach dieser Richtung scheiterten aber daran, daß größere Mengen von ThO_2 durch Glühen nicht gewichtskonstant zu erhalten sind, weil sie wechselnde Mengen von Gasen okkludieren. Die Erfahrungen des Autors sind für die Atomgewichtsbestimmungen des Thoriums von Wichtigkeit. *Kpl.*

Anton Wägner. Über die technische Verwertung der seltenen Erden[1]. — Abgesehen von der Gasglühlichtindustrie haben die Salze der *seltenen Erden* nur geringe Anwendung in der Praxis gefunden. Als Antiseptica dienen einige Cerpräparate, während die Anwendung als Beizmittel und Farbstoffe sich nicht bewährt hat. Als technisches Oxydationsmittel kommt das leicht regenerierbare *Ceriumsulfat* in Betracht, welches auch infolge seiner Lichtempfindlichkeit in der Photographie Verwendung findet. Die Anwendung der Metalle an Stelle von Aluminium ist noch in den Versuchsstadien. In analytischer Hinsicht kommen besonders Cerisalze als Oxydationsmittel und Reagens auf Strychnin in Betracht. *Gr.*

Jean Sterba. Beitrag zum Studium einiger Cerverbindungen[2]. — Die Reinigung didymhaltigen Cermaterials nach Mosander ist langwierig, schneller (jedoch auch nur nach 4maliger Wiederholung) führte die Methode von Wyrouboff und Verneuil[3] zum Ziel, die so modifiziert wurde, daß die Nitratlsg. elektrolytisch oxydiert und durch Kochen mit Ammoniumsulfat das basische *Cerinitratsulfat* gefällt wurde. *Thorium* entfernte der Vf. nach verschiedenen bekannten Verfahren, Eisen durch Behandlung der schwach ammoniakalischen *Ceroacetatlsg.* mit Schwefelwasserstoff; es ist dies jedoch nur für geringe Eisenmengen ausführbar. — Über die Farbe des *Cerdioxyds* herrschte lange Meinungsverschiedenheit. Der Vf. findet, daß die Farbe rein weiß bis gelblich weiß ist, je nach dem Salz, aus dem man das (völlig reine) Oxyd darstellt. Beim langen Glühen färbt sich das Oxyd etwas rötlich, vielleicht durch Superoxydbildung, d des Oxydes aus Oxalat $= 6{,}405$. Kristallisiertes *Cerdioxyd* erhält man durch sehr langes Erhitzen des gewöhnlichen Oxyds mit $NaCl$, Borax oder K_2SO_4. Es kristallisiert in Cubooktaëdern, ist also nicht isomorph mit TiO_2, ZrO_2 und ThO_2, $d_{17} = 7{,}314$ bis $7{,}995$. Die Farbe war bald schneeweiß, bald rotbraun. — *Cerooxyd.* Bei der Zers. von Cerooxalat im Vakuum erhält man ein Gemisch von Kohle und Cerdioxyd mit wenig Cerooxyd. Carbide entstehen nicht. Wasserstoff red. CeO_2 mehr oder weniger, je nach der Temperatur unter Blaufärbung, doch erhält man nie reines Ce_2O_3. Auch beim Erhitzen von CeO_2 mit Zink bis zum Sieden dieses Metalles entsteht eine blaue Masse, die etwas Ce_2O_3 enthält; aus Cerocarbonat dagegen bildet sich fast reines CeO_2; demnach ist bisher eine Darst. von Ce_2O_3 nicht möglich. — *Cerosulfid*, C_2S_3, entsteht bei hoher Temperatur aus trockenem Schwefelwasserstoff mit Cerdioxyd, Cerihydrat, Cerocarbonat und Cerosulfat; es ist purpurrot, kristallisiert, an der Luft und gegen W. beständig, von Säuren leicht zersetzlich. — Durch feuchten Schwefelwasserstoff entsteht ein goldgelbes *Oxysulfid*, Ce_2O_2S (nicht ganz rein),

---

[1] Chem. Ind. **27**, 311—314. — [2] Ann. chim. phys. [8] **2**, 193—232. — [3] Compt. rend. **124**, 1231; JB. f. 1897, S. 1034.

das an der Luft in ein anderes grünes Oxysulfid übergeht. — Das von Mosander beschriebene goldgelbe Sulfid existiert nicht; überhaupt konnte nur *ein* reines Sulfid, Ce_2S_3, isoliert werden. *Ceroxycarbid*, $2CeO_2 . CeC$, bildet sich als erstes Prod. beim Erhitzen von CeO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen; bei längerem Erhitzen entsteht das bereits von Moissan beschriebene CeC_2. $CeC_2 . 2CeO_2$ ist eine ziemlich stabile, kristallisierte Verb., die mit W. in der Hitze ungesättigte Kohlenwasserstoffe liefert. — Bei der Reduktion von CeO_2 mit Kohle in Ggw. von Zinn bilden sich *Cer-Zinnlegierungen*. — *Cersilicid*, $CeSi_2$, bildet sich aus CeO_2 und Si im elektrischen Ofen; harte, stahlgraue Kristalle; $d_{17} = 5,67$, von chemischen Agenzien sehr wenig angreifbar. Das von Ullik beschriebene Ce_2Si_3 konnte nicht erhalten werden. *Kpl.*

J. Koppel. Stabilität und Löslichkeitsverhältnisse der Cerosulfathydrate[1]). — Die von Muthmann und Rölig[2]) an den *Cerosulfathydraten* ausgeführten Löslichkeitsbestst. stehen mit der Gleichgewichtslehre insofern in Widerspruch, als bei derselben Temperatur das stabile Hydrat eine größere Löslichkeit haben soll als das labile Hydrat. Es wird vom Vf. nun abgeleitet, daß notwendig das umgekehrte Verhalten stattfinden muß; eine Neubestimmung der Löslichkeiten der Cerosulfathydrate war somit geboten. Sie hat gezeigt, daß die Muthmann-Röligschen Resultate nicht nur der Lage der Löslichkeitslinien nach, sondern auch in bezug auf die absoluten Werte falsch sind. Von den Hydraten des Cerosulfats konnten 12-Hydrat (H_{12}), 8-Hydrat (H_8) und 5-Hydrat (H_5) nach bekannten Methoden dargestellt werden. 9-Hydrat (H_9) erhält man beim Verdunsten von Lsgg. mit weniger als 10 Proz. $Ce_2(SO_4)_3$ bei 45 bis 50° nach Impfen mit $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$. H_9 geht oberhalb 70° spontan in das bisher nur von Wyrouboff auf anderem Wege erhaltene 4-Hydrat (H_4) über. Die Löslichkeitsbestst. wurden in der üblichen Weise ausgeführt, neu ist nur die Anwendung des „schiefen Rührers" zum Schütteln (vgl. die Fig. im Original). Die folgenden Tabellen sind ein Auszug aus den Resultaten.

I. *Cerosulfatdodekahydrat* (H_{12})

Temp. Grad C	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	16,56
18,8	17,52
19,2	17,70

II. *Enneahydrat*

Temp. Grad C	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	20,98
15	11,87
21	9,725
30	7,353
45	5,13
50	4,673
60	3,88
65	3,595

III. *Oktohydrat*

Temp. Grad C	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
0	19,09
15	11,06
20,5	9,525
30	7,388
40	5,947
50	4,785
60	4,064

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 377—406. — [2]) Daselbst 16, 45; JB. f. 1898, S. 540.

IV. *Pentahydrat*		V. *Tetrahydrat*	
Temp. Grad C	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$	Temp. Grad C	100 g H_2O lösen g $Ce_2(SO_4)_3$
45	8,833	35	8,5
60	3,247	40	6,04
70	1,929	50	3,43
80	1,207	57	2,34
90	0,8355	65	1,883
100,5	0,469	70	1,38
		82	1,01
		100,5	0,43

Aus der graphischen Darst. der Löslichkeitsdaten im Original ergibt sich nun über die Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Hydrate das Folgende: Von 0 bis 3° ist H_{12} stabil gegenüber H_8 und H_9; H_8 ist das stabilste Hydrat gegen H_9 bis etwa 33°; sodann ist H_9 bis 42° stabil; hier wird es abgelöst durch H_4, das bis 100,5° (Sdp. der gesättigten Lsg.) stabil bleibt. Während H_9 gegen H_8 von 0 bis 33° labil ist, ist es oberhalb 33° (bis 65°) gegen H_8 stabil; H_5 ist in seinem ganzen Existenzintervall gegen H_4 labil; bei 54° wird es gegen H_8, bei 55° gegen H_9 relativ stabil. Besonders bemerkenswert ist, daß H_9 sein Stabilitätsgebiet bei höheren Temperaturen besitzt als H_8. Ein derartiger Fall, wo bei tiefen Temperaturen das niedrige, bei höheren das höhere Hydrat stabil ist, war bisher nicht bekannt. *Kpl.*

B o h u s l a w B r a u n e r. Über einige Salze der komplexen Cerischwefelsäuren mit den Elementen der seltenen Erden [1]). — Vf. studiert das „rote" Salz, welches im Jahre 1873 zuerst von M e n d e l e j e f f als das Doppelsalz der Sulfate von Ce^{III} und Ce^{IV} erkannt wurde, und dehnt seine Untersuchungen auch auf die entsprechenden Salze der anderen seltenen Erden aus. Die Salze werden durch W. hydrolysiert, indem sie gelbe Klumpen basischer Salze abscheiden. Zuerst reduzierte er diese Verbb. durch HCl, dann aber wurde H_2O_2 verwendet, wobei ein Überschuß zu vermeiden ist. Die etwas verd. heiße Lsg. wurde mit Oxalsäure gefällt, und dann wurde so viel $(NH_4)_2C_2O_4$ hinzugesetzt, als notwendig ist, um die H_2SO_4 zu neutralisieren. Nach dem Glühen von Ceri- und Lanthansulfat bleibt $Ce_2O_4 + La_2O_3$ zurück. Erhitzt man dieses Gemisch mit KJ und HCl im zugeschmolzenen Rohr und titriert das ausgeschiedene *J* mit $Na_2S_2O_3$, so kann man das Verhältnis von La und Ce bestimmen. Um die Verunreinigung der Erden mit *S* zu vermeiden, wird beim Glühen der Oxyde nicht das immer *S* enthaltende Leuchtgas verwendet, sondern die B a r t h e l sche Spirituslampe. Um den aktiven *O* zu bestimmen, werden die Ceridoppelsalze in verd. H_2SO_4 gelöst, mit NaJ (besser als mit KJ) vermischt und mit $^1/_{20}$ n-$Na_2S_2O_3$ oder H_2O_2 titriert. Das Kristallwasser wurde im $CaCl_2$-Rohre gewogen. Einen Teil seiner Versuche veröffentlichte der Vf. schon früher [2]) als vorläufige Mitteilung. Er erhielt schon damals das saure rote *Cerocerisulfat* aus Ce_2O_4 und konz. H_2SO_4 synthetisch in hexagonalen Kristallen und stellte fest, daß die H_2SO_4 nicht mechanisch anhaftet, sondern zur Doppelverb. gehört, indem das Salz die Zus. $Ce^{IV}(SO_4)_4Ce^{III}H + 12H_2O$ besitzt. Bei seinen jetzigen Versuchen erhielt er folgende

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 627—659; Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 261—295. — [2]) Chem. News **71**, 283; JB. f. 1895, S. 795.

Resultate: Bei der Einw. von W. und konz. H_2SO_4 auf das Ce_2O_3 erhält man 2 Salze, das „gelbe" Salz, $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$, das n-Cerisulfat, das zum erstenmal in Zwillingen des rhombischen Systems erhalten wurde. Das „rote" Salz ist das $^1/_4$-saure Cerosalz der komplexen 4wertigen Cerischwefelsäure, $Ce^{IV}(SO_4)_4Ce^{III}H + 12H_2O$. Bei der synthetischen Darst. des roten Salzes aus seinen Bestandteilen müssen das Cerisulfat und H_2SO_4 im Überschuß vorhanden sein. Läßt man ein Gemisch von Cero- und Cerisulfaten kristallisieren bei Ggw. einer geringen Menge freier H_2SO_4, welche gerade hinreicht, um die hydrolytische Spaltung des $Ce(SO_4)_2$ zu verhindern, so fällt ein orangebraunes Salz aus, das seiner Zus. nach ungefähr dem neutralen Cerosalz der Cerischwefelsäure, $[Ce^{IV}(SO_4)_4]_3Ce_4^{III} + 44H_2O$, entspricht. Gewöhnlich entsteht aber ein Gemisch des neutralen und sauren Salzes. Im „roten" Salz kann das 3wertige Ce durch andere 3wertige seltene Elemente ersetzt werden. Versetzt man ein Gemisch von $La_2(SO_4)_3$ und $Ce(SO_4)_2$ mit nur so viel H_2SO_4, als genügend ist, um die Hydrolyse von $Ce(SO_4)_2$ zu verhindern, so fällt ein citronengelbes Salz aus, dessen Zus. ungefähr $[Ce^{IV}(SO_4)_4]La_4^{III} + 44H_2O$ ist. Bei einem großen Überschuß aber von H_2SO_4 und $Ce(SO_4)_2$ kristallisiert das bernsteingelbe Salz $Ce^{IV}(SO_4)_4La^{III}H + 12H_2O$ aus. Ebensolche $^1/_4$-saure Salze liefern das *Pr*, $Ce^{IV}(SO_4)_4Pr^{III}H + 12H_2O$ (grünlichgelb) und das *Nd*, $Ce^{IV}(SO_4)_4Nd^{III}H + 12H_2O$ (goldbraun). Alle diese $^1/_4$-sauren Cerisulfate kristallisieren hexagonal und sind isomorph. Es wurden von ihnen Mischkristalle erhalten. Die Länge der Vertikalachse nimmt mit steigendem Atomgew. ab. Das 4wertige *Ce* ist sowohl in seinen Salzen als in seinen Ionen unbeständig und neigt zum Übergange in das 3wertige. — Das *Cerosulfatoktohydrat*, $Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, ist rhombisch pyramidal-hemiëdrisch. *Lw.*

R. J. Meyer und A. Aufrecht. Die Sulfate des vierwertigen Cers[1]). — Bei der Einw. konz. Schwefelsäure in der Wärme auf geglühtes Cerdioxyd entsteht neutrales *Cerisulfat*, $Ce(SO_4)_2$, ein tiefgelbes kristallinisches Pulver, welches sich in W. zuerst äußerst langsam löst. Ist jedoch der Lösungsvorgang einmal eingetreten, so lassen sich sehr große Mengen auflösen. Die wäss. Lsg. zeigt starke Hydrolyse. Bei der Einw. von Schwefelsäure auf Cerihydroxyd entsteht zuerst ein saures *Cerocerisulfat*, goldglänzende Nadeln bzw. 6seitige Säulen von der Bruttozus. $H.Ce_2(SO_4)_4 + 13H_2O$, welches Salz als saures Cerosalz einer Cerischwefelsäure, $HCe^{III}Ce^{IV}(SO_4)_3$, von den Vff. aufgefaßt wird. Aus verd. Schwefelsäure (1 : 5) ist es unverändert umkristallisierbar. In wäss. bzw. schwach schwefelsaurer Lsg. tritt Anreicherung an 3wertigem Cer ein. Das neutrale Cerocerisulfat, wie es von anderen Autoren (Mendelejeff, Rammelsberg, Muthmann und Stützel) als existenzfähig angenommen wird, haben Vff. nicht erhalten können. *Gr.*

Charles Baskerville und Eugene G. Moss. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden: Über Lanthanalaune. Einige neue Doppelsulfate[2]). — Die Stellung des *Lanthans* im periodischen System ließ die Existenz von Lanthanalaunen erwarten. Aus erhitzten Lsgg. von Lanthansulfat und Cäsiumsulfat schied sich jedoch stets $La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$ ab; in der Kälte kristallisierte *Lanthancäsiumsulfat*, $3La_2(SO_4)_3 . 2Cs_2SO_4$.

[1]) Ber. 37, 140—153. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 67—71.

Aus einer vorher elektrolysierten Lsg. von Lanthankaliumsulfat bildeten sich beim Eindampfen (jedoch nur einmal) Kristalle von $La_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 24 H_2O$. Mit Natriumsulfat konnte nur das bereits bekannte $La_2(SO_4)_3 . 2 Na_2SO_4 . 2 H_2O$ erhalten werden. Rubidiumsulfat lieferte die Doppelsalze $3 La_2(SO_4)_3 . 2 Rb_2SO_4$ (dünne, seidenartige Kristalle) und $La_2(SO_4)_3 Rb_2SO_4$. Ammoniumsalze konnten nicht erhalten werden. *Kpl.*

Charles Baskerville und George F. Catlett. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden: Lanthanate[1]). — Wegen der Stellung des *Lanthans* in der Aluminiumreihe im periodischen System war zu vermuten, daß den Aluminaten analoge Lanthanate zu erhalten sein würden. Tatsächlich erhielten die Vff. durch Schmelzen von Alkalicarbonaten oder durch Digerieren von Alkalihydroxyden mit Lanthanoxyd Verbb., und zwar *Natriumtetralanthanat*, $Na_2La_4O_7$, *Natriummetalanthanat*, $NaH_9La_5O_{15}$, *Kaliummetalanthanat*, $KH_9La_5O_{15}$, *Lithiummetalanthanat*, $LiH_9La_5O_{15}$, und *Baryummetalanthanat*, $Ba(H_9La_5O_{15})_2$. Alle sind durch W. zersetzliche, wenig charakterisierte Verbb., die für die Trennung des Lanthans von anderen seltenen Erden keinerlei Verwendung finden können. *Kpl.*

H. Lacombe. Neue Methode zur Fraktionierung der Ceriterden[2]). — Die fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate, die vielfach bei den seltenen Erden mit Erfolg anwendbar war, eignet sich nur wenig zur Trennung von *Praseodym* und *Neodym*. Dagegen sind diese beiden Elemente leicht zu isolieren durch fraktionierte Kristallisation ihrer *Mangandoppelnitrate* vom Typus $2 Di(NO_3)_3 + 3 Mn(NO_3)_2 + 24 H_2O$. — Die Fraktionierung gelingt sowohl mit praseodymreichem wie mit neodymreichem Material; sie gestattet auch eine sehr schnelle Entfernung des *Samariums*. Ein besonderer Vorteil der Anwendung von Mangandoppelnitraten besteht darin, daß die Mittelfraktionen zwischen Pr und Nd sehr klein werden. *Kpl.*

Charles Baskerville und Reston Stevenson. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden. Untersuchung des Neodyms: Darstellung von reinem Material. Versuche zur Zerlegung in seine Bestandteile[3]). — Zur Darst. von reinem *Neodym* aus praseodym- und lanthanhaltigem Material ist die fraktionierte Fällung der Chloridlsg. mit Chlorwasserstoffgas sehr geeignet, die bereits in relativ kurzer Zeit zum Ziele führt. Das reine *Neodymoxyd* wurde in sehr verschiedenen Färbungen beobachtet. — Da es nicht unwahrscheinlich war, daß Neodym aus mehreren Komponenten besteht, so wurde nach verschiedenen Methoden eine Trennung versucht. Jedoch weder die partielle Zers. von Alkalidoppelnitraten, noch fraktionierte Fällung mit Ammoniumhydrooxalat oder organischen Basen, wie *Anilin*, *Benzylamin*, *Piperidin* und *Phenylhydrazin*, führten zu einer Andeutung für die Spaltung des Neodyms. *Kpl.*

Anton Waegner. Über das Neodymoxyd[4]). — Die Farbe des *Neodymoxyds* wird in der Literatur verschieden angegeben, auch herrscht Streit darüber, ob nur ein Oxyd oder ob mehrere existieren. — Beim

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 75—80. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 570—573. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 54—64. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 118—126.

mäßigen Erhitzen von Neodymoxalat im Sauerstoffstrom verbleibt ein kohlensäurehaltiger blaßrosafarbiger Rückstand, während bei heller Rotglut ein bräunlichrosafarbiges, kohlensäurefreies Oxyd entsteht. Dieses (Oxyd A) verdankt seine Farbe geringen Praseodymmengen; in Wasserstoff wird es violettstichig himmelblau. Wird Oxyd A in Luft oder Wasserstoff stark erhitzt, so geht es unter Gewichtsverminderung in rein schiefergraues *Neodymoxyd*, Nd_2O_3, über. Aus dem Gewichtsverlust läßt sich die Formel des Oxyds A zu Nd_4O_7 berechnen. Daß tatsächlich das Oxyd A eine besondere Oxydationsstufe darstellt, ergibt sich daraus, daß das Oxyd A ein ganz anderes „Reflexionsspektrum" zeigt als Nd_2O_3. Beide Spektra wurden gemessen und gezeichnet. Oxyde aus Hydroxyd, Carbonat und Nitrat zeigen meist beide Spektra, sind also Gemenge von Nd_2O_3 mit Oxyd A. Beim Erhitzen dieser Gemenge zur Gewichtskonstanz im Gebläse erhält man stets Nd_2O_3. *Kpl.*

Charles Baskerville und J. W. Turrentine. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden. Untersuchung des Praseodyms: Darstellung von reinem Material; Praseodymcitrat [1]). — Sättigt man eine kalte konz. Lsg. von Citronensäure mit *Praseodymhydroxyd* und erhitzt die filtrierte Lsg. zum Sieden, so fällt ein blaßgrüner amorpher Niederschlag von *Praseodymcitrat*, $Pr(C_6H_5O_7)H_2O$, aus, der in W. unl. ist. Neodym und Lanthan verhalten sich bei analoger Behandlung nicht wie Praseodym, sondern geben das Citrat erst bei starker Konz. Das angegebene Verfahren kann deswegen zur Reindarst. von Praseodym benutzt werden. Selbst in Ggw. von 10 Proz. Lanthan fällt das Praseodymcitrat sofort absolut rein aus. In Ggw. von Ammoniak oder Ammoniumsalzen ist das Citrat l.; das Hydroxyd muß deswegen ganz ammoniakfrei sein. Sind mehr als 10 Proz. Lanthan vorhanden, so muß vor Anwendung der Citratmethode ein Teil desselben durch Fraktionieren entfernt werden. — Erfolglos blieben Versuche zur Reinigung von Praseodym durch Fällung mit Kaliumjodat, Fraktionierung mit Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffgas und Formaldehyd, Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat, Alkalihydroxyd und Natriumsuperoxyd, sowie die Versuche zur Alaundarstellung. *Kpl.*

Charles Baskerville und Hazel Holland. Beiträge zur Chemie der seltenen Erden. Versuche zur Darstellung von Alaunen des Praseodyms und Neodyms. Einige neue Doppelsulfate [2]). — Verbb. des *Praseodyms* und *Neodyms* vom Alauntypus konnten weder in der Kälte noch in der Wärme und auch nicht durch Elektrolyse erhalten werden. Vielmehr bildeten sich stets wasserärmere Doppelsalze, nämlich *Praseodymcäsiumsulfat*, $Pr_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 . 2H_2O$, oder $4H_2O$ und *Neodymcäsiumsulfat*, $Nd_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 . 3H_2O$. *Kpl.*

W. Muthmann und H. Beck. Über die Hydrüre und Nitride von Neodym und Praseodym [3]). — *Neodym*späne absorbieren bei 220° unter lebhaftem Erglühen Wasserstoff, jedoch nicht die der Formel NdH_3 entsprechende Menge, sondern nur 1,36 Proz., während sich für NdH_3 1,37 Proz. berechnet. Wahrscheinlich entzieht sich ein Teil des Metalles der Wasserstoffeinw. *Neodymwasserstoff* bildet dichte, spröde, amorphe,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 46—53. — [2]) Daselbst, S. 71—75. — [3]) Ann. Chem. 331, 58—59.

dunkelindigblaue Massen, die beim Erhitzen Wasserstoff abgeben, wobei *Oxyd* und *Nitrid* zurückbleiben. Wird von W. wenig, leicht von Säuren angegriffen. *Praseodymwasserstoff* erhält man wie die analoge Neodymverb. Sein Wasserstoffgehalt betrug 1,68 Proz., während sich für PrH_3 2,08 Proz., für PrH_2 1,40 Proz. berechnet. Schillernde, käfergrüne amorphe Stückchen. *Neodymstickstoff* bildet sich bei 900° in Stickstoff aus dem Metall, jedoch nur langsam, die Zus. ist NdN; schwarze, leicht zerreibliche Substanz, die mit W. NH_3 entwickelt. *Praseodymnitrid*, PrN, ist ein völliges Analogon der Neodymverb. *Kpl.*

R. Marc. Zerlegung von Monazitendfraktionen in die Komponenten und Darstellung reinen Gadoliniumoxyds [1]). — Als Ausgangsmaterial dienten 87 g der Chromsäureendfraktionen vieler Kilogramme Monazit, welche im Absorptionsspektrum die Banden der Erbiumkomponenten, des Samariums und des Neodyms zeigten. Durch wiederholt fraktionierte Fällungen mit Ammoniak, Oxalsäure und Kaliumsulfat, deren Gang auf einer Übersichtstabelle verzeichnet ist, gelang es schließlich, $^1/_2$ g reines *Gadoliniumoxyd* zu erhalten. Durch Überführung des Oxyds in Sulfat ergab sich das Atomgew. 156,3 und 156,35 in guter Übereinstimmung mit Bettendorff [2]) 156,33 und Benedicks [3]). Gadoliniumoxyd ist nach heftigem Glühen schwach gelblich, welche Färbung, die möglicherweise einer Verunreinigung zukommt, im Wasserstoffstrom verschwindet. Die Salze und Lsgg. sind farblos und zeigen kein Absorptionsspektrum. Das Oxyd weist keine Kathodoluminescenz auf. Die Reindarst. des *Samariumoxyds* gelang nur schwierig, da es hartnäckig Neodymoxyd bindet. Es wurde nur 0,2 g reines Oxyd erhalten, welches, mit Kalk oder Yttriumoxyd verdünnt, kein Kathodoluminescenzspektrum wie die Ceriterden gab. *Gr.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über die Anwendung des Wismuts als Hilfsmittel für Trennungen in der Reihe der seltenen Erden [4]). — Bei der fraktionierten Kristallisation der *Magnesiumdoppelnitrate* von *Gadolinium* und *Samarium* in Ggw. von *Magnesiumwismutnitrat* schiebt sich das Wismut als „trennendes Element" zwischen die beiden genannten Erden [5]). Durch Verarbeitung größerer Materialmengen ließ sich nun zeigen, daß das — spektroskopisch charakterisierte — *Europium* Demarçays beim Gadolinium bleibt, so daß das Wismut sich also zwischen Samarium und Europium schiebt. Dies wäre demnach das erste Glied der Yttererden. — Aus den stark gadoliniumhaltigen Magnesiumdoppelnitratmutterlaugen, die nicht mehr zum Kristallisieren zu bringen sind, läßt sich das *Gadolinium* durch Zusatz von viel Wismutmagnesiumnitrat noch gewinnen, indem mit diesem leicht kristallisierenden Doppelsalz das isomorphe Gadoliniumsalz auskristallisiert. *Kpl.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über das Europium [6]). — Das *Europium* Demarçays ist dem Spektrum nach identisch mit Z_ε und Z_ξ von Lecoq de Boisbaudran. Es begleitet *Samarium* und *Gadolinium* in geringen Mengen und wird von ersterem bei der fraktionierten Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate in Ggw. von Wismut ge-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 121—131. — [2]) Ann. Chem. 256, 160; JB. f. 1890, S. 549. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 22, 393—421. — [4]) Compt. rend. 138, 84—85. — [5]) JB. f. 1903, S. 482. — [6]) Compt. rend. 138, 627—629.

trennt [1]). Da das Europiummagnesiumnitrat ungefähr ebenso l. ist wie das Wismutsalz und viel weniger l. als das Gadoliniumsalz, so läßt es sich von diesem durch fraktionierte Kristallisation in Ggw. von Wismut trennen. Die Fraktionierung wurde so lange fortgesetzt, bis das Funkenspektrum des Gadoliniums nicht mehr auftrat. Im Monazitsand sind ungefähr $^{2}/_{100000}$ Europiumoxyd enthalten. Auf dem Wasserbade kristallisiert *Europiumsulfat*, $Eu_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, in ganz schwach rosafarbigen Kristallen, die bei 375° wasserfrei werden, bei 1600° in Oxyd übergehen. Für das Atomgew. wurde nach verschiedenen Verfahren [$Eu_2(SO_4)_3 . 8H_2O : Eu_2(SO_4)_3$; $Eu_2(SO_4)_3 : Eu_2O_3$; $Eu_2(SO_4)_3 . 8H_2O : Eu_2O_3$] übereinstimmend gefunden Eu = 151,79. — Das bei hoher Temperatur dargestellte Oxyd ist rosa, das Oxyd aus Oxalat weiß mit kaum merklichem Stich ins Rötliche. *Kpl.*

G. Urbain und H. Lacombe. Über die Darstellung des Samariumoxyds und das Atomgewicht des Samariums [2]). — Durch die Methode der Vff. [3]) ist der Nachweis erbracht, daß zwischen *Samarium* und *Europium* keine fremde Erde mehr vorhanden ist. Die verschiedenen Samariumfraktionen zeigten in bezug auf das Spektrum keinerlei Unterschiede. Um die Identität der aus verschiedenen Mineralien stammenden Samariumpräparate festzustellen, bestimmten die Vff. auf verschiedenen Wegen an mehreren Fraktionen das Äquivalentgew. des Samariums, wobei stets nahezu dieselben Zahlen erhalten wurden. Nach den bereits beim Europium [3]) angegebenen Methoden wurde das Atomgew. des Samariums zu Sa = 150,34 gefunden; diese Zahl stimmt mit Cleves Angaben ziemlich überein, ist aber höher als Demarçays Wert, was dadurch bedingt wird, daß dieser die unzuverlässige „synthetische Sulfatmethode" benutzt hat. *Kpl.*

G. Urbain. Über eine dem Gadolinium benachbarte Yttererde [4]). — 1895 hat Lecoq de Boisbaudran [5]) im *dysprosiumhaltigen Terbin* eine Absorptionsbande λ 488 beobachtet, die er einem bis dahin unbekannten Element zuschrieb, das er als Z_δ bezeichnete. Demarçay bestätigte diese Beobachtung. Der Vf. fand nun beim Fraktionieren von seltenen Erden nach dem schwach rosafarbigen *Europiumoxyd* und dem weißen *Gadoliniumoxyd* gefärbte Oxyde, die immer dunkler wurden. Die dunkelsten Oxyde zeigten deutlich das Absorptionsspektrum des *Dysprosiums*. Zwischen diesem und dem Gadolinium ließen sich nun sowohl durch Fraktionierung der Nickeldoppelnitrate als auch der einfachen Nitrate in Ggw. von Wismutnitrat und auch schließlich durch Fraktionierung der Äthylsulfate gefärbte Oxyde erhalten, deren ungefärbte Lsgg. nun das Absorptionsband λ 488 des Z_δ zeigten. Bei der Fraktionierung der einfachen Nitrate scheidet sich Z_δ zusammen mit Wismutnitrat ab, es besitzt also ungefähr gleiche Löslichkeit wie dieses. — Das Element, dessen Existenz nach den Beobachtungen von Lecoq de Boisbaudran noch hypothetisch war, ist jetzt mit Sicherheit isoliert, wenngleich noch nicht feststeht, ob Z_δ mit λ 488 nicht noch begleitet ist von einer Erde ohne Absorptionsspektrum. *Kpl.*

---

[1]) Vgl. das vorstehende Referat. — [2]) Compt. rend. **138**, 1166—1168. — [3]) Vgl. die vorstehenden Referate. — [4]) Compt. rend. **139**, 736—738. — [5]) Daselbst **121**, 709; JB. f. 1895, S. 796.

Lecoq de Boisbaudran. Über das Element Z_δ[1]). — Obwohl der Vf. im Jahre 1895 das *Element* Z_δ nicht in Substanz isoliert hatte, war dessen Existenz durch die Spektralbeobachtungen völlig sichergestellt und nicht hypothetisch, wie Urbain sagt (vgl. das vorstehende Ref.). Durch die Spektraluntersuchungen war auch festgestellt, daß Z_δ nicht mit *Dysprosium* identisch ist. Der Vf. nimmt deswegen die Entdeckung und Charakterisierung von Z_δ für sich in Anspruch. *Kpl.*

Metalle.

Alkalimetalle.

K. Jacobi. Die Bestimmung der Alkalien in Gegenwart von Boraten[2]). — 2 g der Probe werden in HCl gelöst, zur Trockne verdampft, $^1/_2$ Stunde lang geglüht, der Rückstand nach dem Abkühlen mit verd. HCl aufgenommen, zum Sieden erhitzt, die abgeschiedene SiO_2 abfiltriert, Fe und Al mit wenig überschüssigem NH_3 gefällt. Ca wird durch Ammoniumoxalat, Mg durch Ammoniumphosphat gefällt, und die überschüssige Phosphorsäure wird durch Zusatz von reinem $FeCl_3$ und Fällung des Fe-Phosphats mit NH_3 entfernt. Sind Sulfate vorhanden, so müssen diese in einer besonderen Probe bestimmt werden. Man dampft jetzt die Lsg. mit 40 bis 50 ccm konz. HNO_3 zur Trockne und wiederholt dies mit 20 ccm, um die Ammoniumsalze vollständig zu zerstören. Der Rückstand wird zweimal mit konz. HCl zur Trockne gedampft, mit W. gekocht, in einen gewogenen Platintiegel hineinfiltriert, wieder eingedampft und der Tiegel allmählich zur Rotglut erhitzt, worin er 10 Minuten erhalten wird. Nach dem Abkühlen im Exsiccator gelangt er zur Wägung. Der Rückstand besteht aus: B_2O_3, NaCl (KCl) und $Na_2B_2O_4$. Letzteres bestimmt man nach dem Auflösen in heißem W. durch Titration mit $^1/_2$ n-H_2SO_4 mit Methylorange als Indicator. Die Gesamtborsäure ermittelt man durch Titration mit $^1/_2$ n-KOH in Ggw. von etwas Glycerin und Phenolphtaleïn. Die Differenz aus dem Tiegelinhalt und der nach den beiden Titrationen berechneten Menge von $B_2O_3 + Na_2B_2O_4$ ergibt die Menge des NaCl. Vorhandenes K muß besonders bestimmt werden. *Tl.*

Gustave Fernekes. Einwirkung von Natrium- und Kaliumamalgam auf verschiedene wässerige Lösungen[3]). — Vf. hat das Verhalten von *Alkaliamalgamen* Salzlsgg. gegenüber untersucht, indem die unter gleichen Bedingungen in einem gewissen Zeitabschnitt entwickelten H-Mengen gemessen wurden; bei den Versuchen kamen Lsgg. von n- und $^1/_{10}$ n-Stärke von den unten angeführten Salzen in Betracht. 1. *Einwirkung von Na-Amalgam auf Lsgg. von Na-Salzen*: Es stellte sich heraus, daß auf Na-Amalgam lebhafter als W. reagieren die Lsgg. von Na_3AlO_3, $NaHCO_3$, Na_2HPO_4, Na_2SO_3 und NaOH (nicht chemisch rein);

[1]) Compt. rend. **139**, 1015—1016. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 88—91. — [3]) J. physic. Chemistry **7**, 611—639.

langsamer reagieren NaCl, NaBr, NaJ, Na_2SO_4, $Na_2B_4O_7$, $Na_2P_2O_7$, $NaOOC.CH_3$ und aus metallischem Na dargestelltes NaOH, dabei macht sich die Konz. der Lsgg. bei den einzelnen Salzen verschieden bemerkbar. — 2. *Einwirkung von Na-Amalgam auf Lsgg. von K-Salzen*: Die Versuche verliefen analog den unter 1. aufgeführten. — 3. *Einwirkung von Na-Amalgam auf Lsgg. anderer Salze*: Ca-, Sr- und Ba-Salze reagieren langsamer als W. und lassen mit aufsteigendem Atomgew., also in dieser Reihenfolge eine Verlangsamung der Rks.-Geschwindigkeit erkennen. — 4. *Einwirkung von K-Amalgam auf verschiedene Salzlsgg.*: Im allgemeinen reagiert K-Amalgam lebhafter als Na-Amalgam; die größten Rks.-Geschwindigkeiten wurden mit Lsgg. von n- und $^1/_{10}$ n-Alkalihydroxyden, die mit A. gereinigt waren, erzielt. Auf Sulfate reagiert es langsamer als auf Jodide und Chloride. — 5. *Einwirkung der Amalgame auf wässerige Lsgg. organischer Substanzen*: Es wurden untersucht die Lsgg. von Kohlenwasserstoffen, Aminen, A.A., Ketonen, Zuckerarten usw. Alle Lsgg. von Kohlenwasserstoffen reagieren lebhafter als W., obgleich ihre Löslichkeit in W. nur äußerst gering ist, oft beginnt aber die Rk. erst nach geraumer Zeit. Amide wirken etwa gleich schnell wie W. Der Einfluß von Spuren organischer Substanzen auf die Rks.-Geschwindigkeit könnte als Nachweis derselben benutzt werden. — Der Vf. schließt eine theoretische Erörterung an, in welcher er die verschiedene katalytische Wirkung der verschiedenen Salze nicht durch die Ionentheorie erklärt, sondern sie als Affinitätswirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff hinstellt. *Tl.*

G. Mcp. Smith. Die Einwirkung von Natriumamalgam auf Kaliumsalzlösungen und von Kaliumamalgam auf Natriumsalzlösungen [1]). — Der Vf. knüpft an die theoretischen Erörterungen von Fernekes [2]) an, will im Gegensatz zu diesem die verschiedene katalytische Wirkung von Alkaliamalgamen auf andere Salzlsgg. gerade durch die Ionentheorie erklärt wissen und führt einige in diesem Sinne ausgeführte Versuche an. *Tl.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Alkalimetalloxyden. [D. R.-P. Nr. 147 933] [3]). — Man mahlt die *Alkalimetalle* mit ihren Superoxyden zusammen und bringt die erhaltene Mischung zur Umsetzung. *Bsch.*

G. Adolph. Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn O. Steiner über die Elektrolyse wässeriger Lösungen der Alkalichloride vermittelst des Glockenverfahrens [4]). — Vf. verwahrt sich gegen die Ansicht O. Steiners [5]), nicht genügend auf die Bedeutung der horizontalen Trennungsschichten hingewiesen und einen für den Verlauf des Verfahrens prinzipiellen Unterschied zwischen Kohle- und Platinanoden gemacht zu haben. *Fu.*

O. Steiner. Erwiderung auf die „Bemerkungen" des Herrn G. Adolph [6]) in der Nr. 28 dieser Zeitschrift [7]). — Vf. beansprucht für

---

[1]) J. physic. Chemistry 8, 208—213. — [2]) Vgl. das vorige Referat. — [3]) Patentbl. 25, 143. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 449—450. — [5]) Daselbst, S. 317. — [6]) Daselbst, S. 713—714. — [7]) Daselbst, S. 449—450; vgl. das vorige Referat.

sich die Priorität für die Aufklärung einer Reihe wichtiger Einzelheiten, die er beim kontinuierlichen Betriebe des Glockenverfahrens untersucht und theoretisch begründet hat. *Fu.*

Harry Medforth Dawson. Die Bildung von Perjodiden in organischen Lösungsmitteln [1]). — Nitrobenzollsgg., die kleine Mengen Jod enthalten, lösen, wenn sie mit Jodkalium gesättigt werden, annähernd ein mol. Verhältnis des letzteren für jedes Mol. anwesendes Jod auf. Bei konzentrierteren Jodlsgg. ist das Verhältnis des gelösten JK geringer. Andererseits enthalten mit Jod gesättigte Lsgg. 4 Mol. Jod für jedes Mol. anwesendes Jodid. Es ist daher die Annahme gemacht worden, daß in solchen Lsgg. komplexe Perjodide wie KJ_3 und KJ_9 vorliegen. Dieses dem Nitrobzl. eigentümliche Lösungsvermögen veranlaßte Vf., das Nitrobzl. durch andere Nitroverbb. zu ersetzen und deren Verhalten gegen J und JK zu prüfen. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Nitrotoluol (o- und m-), o-Nitroanisol, Nitromethan, Nitropentan und Trichlornitromethan. In diesen letzteren Fll. war JK gar nicht und J allein nur zu einem geringen Betrage l. Bei den aromatischen Nitroverbb. zeigte sich ein ähnliches Verhalten wie beim Nitrobzl., das mol. Verhältnis $J_2:KJ$ nimmt zu mit der Konz. und beträgt bei mit Jod gesättigten Lsgg. $J_2:KJ = 4$, was auf die Bildung von KJ_9 hinweist. Bei Nitromethan ist das Verhältnis geringer als bei den aromatischen Nitroverbb., beim Nitropentan nähert es sich demjenigen der aromatischen Nitroverbb. Bei Trichlornitromethan werden Perjodide nicht gebildet. Bei Mischungen von Nitrobzl. mit einem gleichen Vol. einer anderen Fl. (CCl_4, CS_2, $CHCl_3$, Bzl., Toluol und p-Chlortoluol) war die aufgenommene JK-Menge für ein und dieselbe Jodmenge konstant, d. h. die zugemischten Substanzen verdünnten nur das Nitrobzl. Mischungen von Nitrobzl. mit A., Äthylacetat und Methylalkohol lösen mehr JK als reines Nitrobzl. Ferner hat Vf. an Mischungen von Nitrobzl. mit anderen festen Nitroverbb., deren Jodgehalt in allen Fällen nahezu der gleiche war, die Löslichkeit von JK geprüft. Es ergab sich, daß o-Chlornitrobzl., α-Nitronaphtalin, m-Dinitrobzl., 2,4-Dinitrotoluol, 2,4,6-Trinitrotoluol sich hinsichtlich der Bildung von Perjodiden dem Nitrobzl. ähnlich verhalten; eine Abweichung wurde hingegen beim p-Nitrobenzylchlorid konstatiert. Durch weitere Versuche wurde gezeigt, daß A., C_2H_5CN, Äthylacetat, Äthylbromid und Isobutylalkohol Lsgg. zu liefern vermögen, die Perjodide enthalten. In Ggw. von Jod lösen folgende Stoffe: Hexan, Bzl., Toluol, CH_3J, $CHCl_3$, $CHBr_3$, CCl_4, CS_2, C_2H_5J, C_6H_5Br, p-C_7H_7Cl, $C_6H_5CH_2Cl$ und $[(C_2H_5)_2O]$ eine bemerkenswerte Jodkaliummenge nicht, befördern also nicht die Bildung l. Perjodide. *Tr.*

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. Verfahren zur Darstellung von Alkalihydrosulfiten. [D. R.-P. Nr. 148125] [2]). — Man läßt SO_2 auf Alkalimetalle oder deren Legierungen untereinander oder mit anderen Metallen unter gleichzeitiger Anwendung von mit Alkalimetallen bzw. den Legierungen nicht reagierenden Lösungs- oder Verdünnungsmitteln einwirken. *Bsch.*

[1]) Chem. Soc. J. 85, 467—476. — [2]) Patentbl. 25, 203.

Henri Moissan. Darstellung der Carbide und Acetylenverbindungen durch Einwirkung von Acetylen auf die Alkali- und Erdalkalihydrüre [1]). — Hierüber wurde bereits berichtet [2]). *Ba.*

Henri Moissan. Einwirkung einer Spur Wasser auf die Zersetzung der Alkalihydrüre durch Acetylen [3]). — Hierüber ist schon berichtet worden [4]). *Tl.*

Lebeau. Dissoziation der Alkalicarbonate [5]). — Hierüber ist schon berichtet worden [6]). *Ba.*

P. Lebeau. Zersetzung eines Gemenges von Calciumcarbonat und Alkalicarbonat unter dem Einfluß der Hitze und des Vakuums [7]). — Im Anschluß an seine Versuche über die Dissoziation der *Alkalicarbonate* untersucht Vf. die Einw. von $CaCO_3$ auf Alkalicarbonat. Die beiden Substanzen werden im Verhältnis von 1 Mol. $CaCO_3$ auf mindestens 1 Mol. Alkalicarbonat unter fortwährendem Evakuieren auf etwa 1000° erhitzt. Das Ergebnis ist, daß die entwickelte CO_2 genau der theoretisch in beiden Körpern enthaltenen Menge entspricht und reines CaO als fester Körper zurückbleibt. Die Zers. erfolgt schwerer als bei reinem $CaCO_3$, dem entspricht eine geringere Tension des Gemenges. Der zurückbleibende Teil Kalk reagiert sehr träge und wird nur schwer hydratisiert. Die Gemenge mit Li_2CO_3, welche abweichende Resultate geben, sollen später behandelt werden. *Ba.*

P. N. Raikow. Untersuchungen über die Einwirkung von Kohlensäure auf die Hydrate und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle [8]). — Um die immer noch große Lücke in unserer Kenntnis der *Hydrate und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle*, speziell über ihre Aufnahmefähigkeit von CO_2 unter Bildung von Bi- oder Sesquicarbonaten auszufüllen, hat der Vf. die nachfolgenden Untersuchungen angestellt. Die von ihm angewendete Methode gründet sich auf die Ermittelung des Gewichts von CO_2, welches eine bekannte Menge des zu untersuchenden Hydrats oder Carbonats, in einer bestimmten Menge W. aufgelöst, zu seiner vollständigen Sättigung unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt. Die Sättigung der betreffenden Lsg. wird durch genügend langes Durchleiten eines CO_2-Stromes erreicht. Man kann nun einmal völlig trockenes CO_2 einleiten, muß dann aber bei der Berechnung die durch den Strom fortgeführte Feuchtigkeit aus der Lsg. berücksichtigen, oder man kann eine mit Feuchtigkeit schon entsprechend gesättigte CO_2 verwenden, so daß eine Änderung ihres Feuchtigkeitsgrades beim Passieren der Absorptionslsg. nicht mehr eintritt. Der Vf. hat namentlich diesen letzteren Weg gewählt, weil er den Vorteil bietet, durch Einschaltung mehrerer Absorptionslsgg. hintereinander mehrere Versuche zugleich erledigen zu können. Die Versuche haben ergeben: K_2CO_3 wird durch CO_2 vollständig in $KHCO_3$ übergeführt, wobei dazwischen kein $K_4H_2(CO_3)_3$ entsteht. — Li ist das einzige Alkalimetall, welches kein Bicarbonat bildet; es ist in dieser Beziehung der Übergang zu den Erdalkalimetallen.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 556—559. — [2]) Vgl. Compt. rend. **136**, 1522; JB. f. 1903, S. 537. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 720—723. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 491. — [5]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 213. — [6]) Vgl. Compt. rend. **137**, 1255; JB. f. 1903, S. 495. — [7]) Compt. rend. **138**, 1496—1498. — [8]) Chemikerzeit. **28**, 1247—1252.

Die Existenz von $LiHCO_3$ in wäss. Lsg. ist wahrscheinlich, doch nicht sicher festgestellt. — Allein von Na ist mit Sicherheit das Salz $Na_4H_2(CO_3)_3$ bekannt, welches sich in großen Mengen in der Natur findet und als Urao- oder Tronasoda in den Handel gelangt; es bildet sich durch gegenseitige Umsetzung von Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ unter dazu günstigen Bedingungen; ein Tetracarbonat existiert nicht. — Vom Rb und Cs existieren nur die Salze Rb_2CO_3, $RbHCO_3$, Cs_2CO_3 und $CsHCO_3$. Vom Ca war bisher nur das neutrale $CaCO_3$ bekannt und dessen teilweise Löslichkeit in CO_2-haltigem W., welche von den einen als rein physikalischer, von den anderen als chemischer Vorgang aufgefaßt wurde. Der Vf. hat durch Einleiten von CO_2 in gesättigte $Ca(OH)_2$-Lsg. festgestellt, daß in wäss. Lsg. das Bicarbonat existieren kann. Zu entscheiden, ob ein Tetra- und Sesquicarbonat existiert, bleibt späteren Versuchen vorbehalten. — Vom Sr ist nur das Salz $SrCO_3$ bekannt. Beim Einleiten von CO_2 in eine $Sr(OH)_2$-Lsg. geht letzteres in das neutrale Carbonat über und es werden dabei noch etwa 28 Proz. CO_2 überschüssig in die Lsg. aufgenommen, die als Bestandteil eines sauren Carbonates aufzufassen sind. — Vom Ba kann nur das neutrale $BaCO_3$ als mit Sicherheit bekannt angesehen werden, sonst liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Sr. — Der Vf. hat weitere Versuche angestellt, welche die Bildung von sauren Carbonaten von Li, Ca, Sr und Ba beweisen, wenn auf ihre Hydroxyde oder neutralen Carbonate in wäss. Lsg. überschüssige CO_2 einwirkt. Die Beweise gründen sich auf das ungleiche Verhalten der physikalisch gelösten und der chemisch gebundenen CO_2, wenn man durch ihre Lsgg. einen Luftstrom leitet. Es wurde gefunden, daß physikalisch gelöste CO_2 in 2 bis 3 Minuten vollständig aus der Lsg. ausgetrieben wird, wenn ein vorher von CO_2 befreiter Luftstrom durchgeleitet wurde, die chemisch gebundene CO_2 hingegen, falls das betreffende Carbonat unter gewöhnlichen Verhältnissen zersetzungsfähig ist, wie es mit sauren Carbonaten der Fall ist, nur langsam ausgetrieben wird und dies um so langsamer, je fester die CO_2 gebunden war. *Tl.*

Etienne Rengade. Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Metallammoniumverbindungen [1]). — CO_2 reagiert auf *Natriumammonium* und *Kaliumammonium* unterhalb — 50° unter Bildung von Alkalicarbonat und Entw. von H. Bei etwas höheren Temperaturen entsteht (bei der Na-Verb. zwischen — 35° und — 25°, bei der K-Verb. zwischen — 10° und — 5°) nebenher noch ameisensaures Alkali auf Kosten des nach der 1. Rk. freiwerdenden H. Diese Bildung von Formiat durch nascierenden H und CO_2 in Ggw. eines Alkalimetalls erinnert an die von Moissan [2]) ausgeführte Synthese von Alkaliformiat aus dem Alkalihydrür mittels CO_2. *Tl.*

Lithium. Natrium.

Stanley R. Benedict. Methoden für den Nachweis von Acetaten, Cyaniden und Lithium [3]). — Eine weit empfindlichere Methode als die üblichen gründet sich darauf, daß 1. im Gegensatz zu den meisten

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 565—568. — [2]) Compt. rend. 134, 261 (1902). — [3]) Amer. Chem. J. 32, 480—483.

schwachen Säuren Essigsäure ein l. Ag-Salz bildet, und 2. die Acidität oder der Ionisationsgrad der Essigsäure durch die Anwesenheit eines *Acetats* bedeutend vermindert wird. Die von allen Kationen mit Ausnahme des Na-Ions befreite Lsg. wird mit Na_2CO_3 gerade alkalisch gemacht, mit überschüssigem $AgNO_3$ gefällt und filtriert. Aus dem neutralen Filtrat wird das überschüssige Ag mittels einer n-NaCl-Lsg. entfernt und das Filtat mit H_2S gesättigt. Dazu gibt man eine mit H_2S gesättigte und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuerte Menge von 2 ccm n-$Co(NO_3)_2$-Lsg., worauf bei Ggw. von Acetaten sofort ein dicker schwarzer Niederschlag von CoS ausfällt. Die Methode ist bei Ggw. aller starken und derjenigen schwachen Säuren anwendbar, die unl. Ag-Salze bilden, und gestattet noch den Nachweis von Acetat in $^1/_{500}$ n-Natriumacetatlsg. — Die folgende zuverlässige und genaue Methode zum Nachweis von *Cyaniden* in Ggw. von Sulfocyanaten und Ferrocyaniden ist auf der lösenden Einw. von Cyaniden auf frisch gefälltes Mercurioxyd begründet, welche Sulfocyanate und Ferrocyanide nicht besitzen. Der lösende Einfluß der Cyanide ist so markant, daß ein Teil des Niederschlags, den man auf Zusatz von NaOH auf 1 ccm $^1/_{25}$ n-$HgCl_2$-Lsg. erhält, durch einige ccm $^1/_{2000}$ n-KCN-Lsg. aufgelöst wird. Die Rk. wird dadurch ganz deutlich gemacht, daß der erhaltene Niederschlag nach Zusatz der zu prüfenden Lsg. abfiltriert wird und im Filtrat mittels H_2S auf Hg geprüft wird. Noch empfindlicher ist die Probe bei Anwendung von Mercurosalzen. Fällt man Mercuronitratlsg. mit NaOH und fügt KCN-Lsg. hinzu, so löst sich ein Teil des Niederschlags, während die Farbe des ungelöst bleibenden von Schwarz in Hellgrau umschlägt. Dies Verhalten beruht darauf, daß ein Teil des Hg_2O zu metallischem Hg red. wird unter Bildung einer entsprechenden Menge HgO, welches in dem vorhandenen KCN gelöst wird. Bei exaktem Arbeiten kann CN in 5 ccm einer Lsg. von 1 millionfacher Verdünnung nachgewiesen werden; es ist dabei empfehlenswert, gleichzeitig einen blinden Versuch anzusetzen. Ferricyanide beeinflussen die Probe, da indessen Cyanide durch Ferricyanide oxydiert werden, so ist in Ggw. der letzteren eine Prüfung auf Cyanid überflüssig. — Zur Unterscheidung des *Lithiums* von Na kommt mit Ausnahme der spektroskopischen Prüfung nur die Fällung des Li als Phosphat in alkalischer Lsg. in Betracht und auch nur, wenn beträchtliche Mengen Li vorliegen, z. B. mindestens eine $^1/_8$ n-Lsg. Vermöge der Entdeckung, daß Li-Phosphat in der Wärme, wie in der Kälte in verd. A. bedeutend löslicher ist als in W. und daß durch verd. A. gefälltes Li-Phosphat sich beim Erwärmen leicht wieder löst, hat der Vf. die Methode modifiziert, so daß er selbst in $^1/_{100}$ n-Lsgg. Li nachweisen kann. Es wird folgendermaßen verfahren: Die betreffende Lsg. wird mit etwas NH_3 und dann mit $^1/_{10}$ ihres Vol. $^1/_5$ n-Na_2HPO_4-Lsg. versetzt. Man setzt genügend A. hinzu, so daß ein dicker bleibender Niederschlag entsteht, der entweder nur aus Na-Phosphat oder aus einem Gemisch davon mit Li-Phosphat besteht. Beim Erhitzen zum Sieden wird jetzt die Lsg. im ersten Falle vollkommen klar, bei Ggw. von Li indessen bleibt der Niederschlag auch bei energischem Kochen bestehen. Bei nur geringen Li-Mengen klärt sich die Lsg. anfangs auf, und der Niederschlag erscheint erst beim Kochen. K- und NH_4-Salze stören nicht. *Tl.*

Gregory Paul Baxter. Die spezifischen Gewichte von Lithiumchlorid, -bromid und -jodid [1]). — Als Ausgangsmaterial für die Darst. der *Lithiumhaloide* wurde Li_2CO_3 verwendet, welches vorher sorgfältigst gereinigt war. Das Carbonat wurde dann durch Lösen in den entsprechenden Haloidsäuren in die Haloidverbb. übergeführt. Ein nur gering bemessener Überschuß an Säuren wurde durch NH_3 neutralisiert und dadurch den Endprodd. ein geringer Gehalt an entsprechendem Ammoniumsalz gegeben. Dies ist wichtig, um beim nachherigen Erhitzen der Salze behufs sorgfältiger Trocknung die Bildung basischer Salze zu verhindern, was in Abwesenheit von Ammoniumsalzen namentlich in etwas feuchter Luft leicht eintritt. Die Salze wurden dann in einem elektrolytisch entwickelten H-Strom geschmolzen und darauf die D.-Bestimmungen ausgeführt. Es ergab sich als D^{25} für: LiCl 2,068, LiBr 3,464, LiJ 4,061. Der Vf. macht weiterhin auf einen Fehler bei der Vakuumkorrektur bei D.-Bestimmungen von Cd- und Zn-Salzen in einer früheren Arbeit [2]) aufmerksam; die Zahlen dort korrigieren sich wie folgt: D_4^{25} für $CdCl_2$ 4,047, $CdBr_2$ 5,192, AgBr 6,473; für $ZnCl_2$ bleibt der dortige Wert. *Tl.*

Lortet und Hugounenq. Analyse des Natrons aus den Urnen von Maherpra (Theben, 18. Dynastie [3]). — Die Vff. haben den Inhalt von 8 gut verschlossenen Krügen untersucht, die im Jahre 1899 von Lortet in einem Fürstengrabe aufgefunden wurden. Das gelbliche Pulver bestand aus: 19,53 Proz. wohlriechendem Harz, 3,68 Proz. Sägemehl und organischen Resten, 12,44 Proz. Sand und Ton, 9,52 Proz. W. (aus dem Verlust bestimmt), 14,88 Proz. NaCl, 22,90 Proz. $Na_2SO_4 . 10H_2O$, 17,05 Proz. Na_2CO_3, $2NaHCO_3$, $3H_2O$. *Tl.*

The Cassel Gold Extracting Co., Glasgow, Schottland. Verfahren zur Darstellung von Natrium durch Elektrolyse von schmelzflüssigem Natronhydrat unter Anwendung eines porösen, widerstandsfähigen Diaphragmas. [D. R.-P. Nr. 149 558] [4]). — Das zur Anwendung kommende Diaphragma soll aus Tonerde und Natriumaluminat oder einem Gemisch beider Stoffe hergestellt werden. *Bsch.*

Basler Chemische Fabrik, Basel. Verfahren zur Darstellung von Natriumoxyd. [D. R.-P. Nr. 148 784] [5]). — Äquivalente Mengen von Natriumsuperoxyd und Na werden in Anwesenheit von einigen Prozz. Ätzalkali erhitzt. *Bsch.*

F. W. Küster. Über die Darstellung von reinem Natriumhydroxyd für den Laboratoriumsgebrauch [6]). — Das käufliche NaOH ist durch seinen Gehalt an Carbonat, Aluminiumhydroxyd und anderen Verunreinigungen für analytische Zwecke zu unrein. Der Vf. stellt kleinere Mengen chemisch reiner *Natronlauge* dar, indem er Na-Draht oder -Band in einer Pt- oder Ag-Schale im Exsiccator über W. zerfließen läßt. Zur Darst. größerer Mengen verfährt der Vf. folgendermaßen, nachdem er davor gewarnt hat, jemals größere Mengen Na direkt mit W. in Berührung zu bringen, was zu gefährlich sei. Eine niedrige weithalsige Flasche aus Pt oder Ag von 500 bis 1000 ccm Inhalt wird in eine

[1]) Amer. Chem. J. **31**, 558—564. — [2]) Daselbst, S. 220 u. 229. — [3]) Compt. rend. **139**, 115—118. — [4]) Patentbl. **25**, 464. — [5]) Daselbst, S. 355. — [6]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 474—476.

große Kristallisationsschale gestellt. Auf den Hals der Flasche kommt ein unten geschlossener Trichter, der aus käuflichem Ni-Drahtgewebe gebogen ist. In diesen Trichter bringt man mehrere hundert Gramm blanker Na-Barren. In der Schale befindet sich W., welches man durch Zusatz von etwas NaOH alkalisch machen kann. Über die Flasche und den Trichter wird eine Glasglocke gestülpt, welche in das W. der Schale eintaucht, aber durch einige Glasstäbe verhindert wird, fest anzuliegen. Das Na zerfließt sofort, die Lauge fließt schnell ab, und die Rk. geht kontinuierlich fort. Man erhält eine etwa 40%ige Lauge. Die Kosten stellen sich, auf das kg NaOH berechnet, nur ebenso hoch als die eines kg Natriumhydroxyd, mit A. gereinigt, von Kahlbaum. *Tl.*

Th. Neimke, Leopoldshall-Staßfurt. Verfahren zur Brikettierung von Steinsalz. [D. R.-P. Nr. 151131][1]). — Dem mit H_2O oder Salzwasser angefeuchteten *Steinsalzmehl* wird etwa 1 Proz. MgO zugemischt. Aus diesem Gemisch werden durch Pressen Formstücke hergestellt, die bei 80 bis 100° getrocknet werden. *Bsch.*

H. Lemaître. Die Bestimmung von Natriumperchlorat im Natronsalpeter des Handels[2]). — Ein Gehalt von $NaClO_4$ und $NaJO_3$ im Handelssalpeter macht die Bestimmung des $NaNO_3$ in demselben ungenau, wenn sie wie bei der „Handelsanalyse" indirekt aus der Differenz geschieht. Der Verfasser schlägt vor, diese Verunreinigungen direkt zu bestimmen. Perchlorate reagieren beim Schmelzen mit Natriumsulfit nach der Gleichung: $NaClO_4 + 4Na_2SO_3 = 4Na_2SO_4 + NaCl$. Danach werden 5 g *Salpeter* mit 3 g Natriumsulfit in trockenem Zustande gut vermischt und im Platintiegel zu ruhigem Fluß geschmolzen. Nach dem Erkalten nimmt man mit W. auf, kocht, fällt mit 200 ccm einer siedenden 4%igen Baryumnitratlsg. Das Filtrat wird mit 8,2 ccm n-NaOH und 1,2 g Natriumpersulfat gekocht, filtriert und genau mit Essigsäure und Phenolphtaleïn als Indicator neutralisiert. Man titriert jetzt mit $^1/_{10}$ n-Silbernitratlsg. und Kaliumchromat als Indicator oder bestimmt das Halogen gewichtsanalytisch. — Jod kann auch nach Anzenat[3]) kolorimetrisch bestimmt werden. Übersteigt der Gehalt an Perchlorat 4 Proz., so sind die Reagenzienmengen zu verdoppeln. *Tl.*

W. Phillips Winter. Eine Untersuchung des Natriumamids und einiger seiner Reaktionsprodukte[4]). — Der Vf. berichtet zusammenfassend über frühere Untersuchungen anderer Forscher. Zur Darst. des *Natriumamids* wird ein Strom von mittels Natronkalk sorgfältig getrocknetem NH_3 über metallisches Na geleitet, welches in einem schmiedeeisernen Tiegel 5 Stunden lang vorsichtig erhitzt und im NH_3-Strom abgekühlt wurde. Das Präparat erwies sich stets als eisenfrei. Die Resultate der umfangreichen Untersuchung sind kurz folgende: 1. Natriumamid liefert bei seiner Zers. durch W. H und N in wechselnden Mengen. — 2. Die H-Entw. kann verhindert werden, wenn das Präparat bei hoher Temperatur längere Zeit mit überschüssigem NH_3 erhitzt wird, oder wenn es lange in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. — 3. Der N-Entw., welche bei der Zers. mit W. immer eintritt, liegt wahrscheinlich die gleichzeitige Bildung von Natriumtriazoat oder analoger Verbb. zu-

[1]) Patentbl. 25, 779. — [2]) Monit. scientif. [4] 18, I, 253—254. — [3]) Daselbst [4] 14, I, 72 (1900). — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1484—1512.

grunde, welche wieder durch partielle Oxydation von NH_3 entstehen, so bei der technischen Darst. und bei langem Stehen in trockener Luft. — 4. Natriumamid, welches salpetrige oder untersalpetrige Säure enthält, färbt sich an trockener Luft gelb. — 5. Die Bildung von $NCNNa_2$ aus Natriumamid durch Einw. von CO_2 gelingt auch bei Ggw. von W. — 6. Durch Einw. von PCl_5 auf $NaNH_2$ entstehen unl., zersetzliche Prodd., die nicht isoliert werden konnten. — 7. Wenn dieselben mit HNO_3 oder Essigsäure behandelt wurden, so ergab die Analyse Prodd. entsprechend den Formeln: PO_2N oder PONHOH. — 8. Gelber P liefert mit $NaNH_2$ ein Prod., welches Natriumphosphid und andere P-O-Verbb. enthält. — Es werden noch einige Methoden zur Analyse der beschriebenen Verbb. angegeben. *Tl.*

P. P. Fedotieff. Der Ammoniaksodaprozeß vom Standpunkte der Phasenlehre [1]). — Die vier hier auftretenden Salze NaCl, NH_4HCO_3 —$NaHCO_3$, NH_4Cl bilden zwei „reciproke" Salzpaare. Da in einer Lsg. der vier Salze immer eines durch die drei anderen auftretenden Salze bestimmt ist, so haben wir hier (in mit CO_2 gesättigten Lsgg.) ein System aus vier Komponenten: W. und drei Salze. Vf. untersucht systematisch die Löslichkeitsverhältnisse der vier Salze und wendet zur Darst. seiner Ergebnisse das von Löwenherz [2]) angegebene Verfahren an, indem er von der Spitze eines regulären Oktaëders auf den vier Kanten vier den Löslichkeiten der vier Salze entsprechende Strecken abträgt. Auf den Oktaëderflächen stellen sich die Löslichkeitsverhältnisse von zwei Salzen mit einem gemeinsamen Ion dar; durch Linien im Innern des Oktaëders kann man die Gleichgewichte veranschaulichen, die bei Anwesenheit von drei Salzen eintreten. Vf. bestimmt zunächst bei 0°, 15°, 30° und 45° die Lsgg. von zwei Salzen mit gemeinsamem Ion, also z. B. die Löslichkeit von $NaHCO_3$ in NaCl-Lsgg. und die von NaCl in $NaHCO_3$-Lsgg. oder die Löslichkeit von $NaHCO_3$ in NH_4HCO_3-Lsgg. und die von NH_4HCO_3 in $NaHCO_3$-Lsgg. Da die CO_2-Tension der Bicarbonatlsgg. bei 30° und 45° teilweise eine Atmosphäre überschreitet, so beschränkte Vf. sich hier auf die niedrigeren Temperaturen. Bei Lsgg., die mit drei festen Salzen im Gleichgewicht sind, können von den bei zwei reciproken Salzpaaren denkbaren vier Fällen nach van 't Hoff [3]) nur zwei bei einer bestimmten Temperatur realisiert werden. In unserem Falle sind als Bodenkörper nebeneinander beständig $NaHCO_3 + NH_4Cl + NH_4HCO_3$ und $NaHCO_3 + NH_4Cl + NaCl$. Die erste Kombination gibt ein Beispiel für die „inkongruent gesättigten" Lsgg. [4]). Besonders untersucht wurden noch Lsgg., die an $NaHCO_3$ und NH_4HCO_3 gesättigt waren und verschiedene Mengen NaCl enthielten, und solche, die an $NaHCO_3$ und NH_4Cl bei verschiedenem NaCl-Gehalt gesättigt waren. Vf. kann auf Grund seiner Ergebnisse den Grad der Ausnutzung des NaCl und des NH_3 für die verschiedensten Verhältnisse berechnen. Theoretisch wäre es z. B. unter den in der Praxis eingehaltenen Bedingungen möglich, 80 Proz.

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1644—1659; Zeitschr. physik. Chem. **49**, 162. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **13**, 459; JB. f. 1894, S. 286. — [3]) Vorlesungen über theor. und physik. Chem. (2. Aufl., S. 165). — [4]) Meyerhoffer, Wien. Akad. Ber. **104**, II, 840.

des Kochsalzes als Natriumbicarbonat zu fällen. In Wirklichkeit erhält man etwa 50 Proz. *Fu.*

C. Reichard. Über die Einwirkung des pikrinsauren Natriums auf Natriumcarbonatlösungen [1]. — Pikrinsaures Na wird durch *Natriumcarbonat* aus seinen Lsgg. gefällt. Wechselnde Konzz. von Na_2CO_3 werden mit einer Lsg. von pikrinsaurem Na in Rk. gebracht, dann wird umgekehrt verfahren. In jedem Falle entsteht bald eine Trübung, welche sich bei weiterem Zusatz des Fällungsmittels als Niederschlag absetzt, bzw. die ganze Masse dickflüssig werden läßt. $NaHCO_3$, Na_3PO_4, Na_2SO_4 wirken nicht allein, sondern nur, wenn man Na_2CO_3 noch hinzufügt. Aus den Versuchen geht hervor, daß man durch pikrinsaures Na das Na_2CO_3 in Lsg. neben anderen Natriumsalzen nachweisen kann. *Ba.*

K. Ahrendts, Straßburg. Herstellung von Kunststeinen unter Zusatz von Rückständen aus der Leblanc- oder Ammoniak-Sodafabrikation. [D. R.-P. Nr. 152190 [2], Zusatz zu D. R.-P. Nr. 138054] [3]. — Das Gemisch von Sodarückständen, Kalk, Sand u. dgl. wird mit H_2O angeteigt, das Ganze dann in Formen gepreßt, und die Preßlinge werden darauf in der Wärme getrocknet. Erst nach dieser Vorbehandlung werden die Preßlinge im Härtekessel durch hochgespannten Wasserdampf in dichte, feste, witterungsbeständige Steine verwandelt. *Bsch.*

P. Heermann. Zur Analyse und Beurteilung des Natronwasserglases [4]. — Die Analyse des technischen *Wasserglases* liegt nach Vf. noch sehr im argen. Besonders unzureichend sind die Bestimmungsmethoden für freies Alkali. Zu verwerfen ist besonders die sogenannte Differenzmethode, welche unter Zugrundelegung eines bestimmten Verhältnisses zwischen Alkali und Kieselsäure das freie Alkali berechnet. Bessere Resultate lieferte die Fällungsmethode mit Alkali- und NaCl-Lsg., wenn die Bedingungen genau eingehalten wurden. Zuerst wird mit gesättigter Kochsalzlsg. gefällt und zur Vervollständigung der Fällung A. hinzugefügt und auf 200 ccm aufgefüllt. Aliquote Teile des Filtrats werden mit $^1/_{10}$ n-Säure titriert. Fällt man zuerst mit A., so wird Ätznatron von dem gefällten Wasserglas eingeschlossen und der Bestimmung entzogen. Die Bestimmung des freien Alkalis im Filtrat einer Fällung des Silikats mit $BaCl_2$ gibt nur dann richtige Resultate, wenn die Fällung in der Kälte vorgenommen wird, das Vol. gering ist und ein beträchtlicher Überschuß $BaCl_2$-Lsg. hinzugefügt wird. Baryumsilikat ist in reinem W. merklich l. und reagiert infolge von Hydrolyse alkalisch. Als beste Methode empfiehlt Vf., 10 g Wasserglas mit 100 ccm W. zu verdünnen, zu dieser Lsg. 100 ccm $^1/_{10}$ n-$BaCl_2$-Lsg. unter Schütteln hinzuzufügen und auf 250 ccm aufzufüllen. Aliquote Teile des Filtrats dienen zur Bestimmung des freien Alkalis. Natriumcarbonat wird gleichfalls durch $BaCl_2$ gefällt. Man erhält also nur freies Hydroxyd. Das in der Technik viel gebrauchte Wasserglas zeigt das Verhältnis $SiO_2 : Na_2O = 3:1$. Zum Schluß gibt der Vf. eine Zusammenstellung der analytischen Verfahren zur Bestimmung der Einzelbestandteile des Wasserglases. *Gr.*

[1] Zeitschr. anal. Chem. **43**, 269—275. — [2] Patentbl. **25**, 1153. — [3] Patentbl. **24**, 243. — [4] Chemikerzeit. **28**, 879—880, 883—884.

Kalium. Cäsium. Rubidium. Thallium.

N. Tarugi. Die Bestimmung des Kaliums[1]). — Nach Zerstörung der organischen Substanz wird etwa 1 g Rückstand mit konz. H_2SO_4 abgeraucht, geglüht, in einem bestimmten Vol. W. gelöst, 10 ccm davon mit 10 ccm einer 15 %igen $Na_2S_2O_8$-Lsg. von bekanntem Gehalt versetzt, das Gemisch 3 Stdn. lang bei einer bekannten Temperatur (bei verd. Lsgg. 0°, bei konz. Lsgg. Zimmertemperatur) durchgerührt; man ruft jetzt durch Einimpfung eines kleinen $K_2S_2O_8$-Kristalls Ausscheidung von $K_2S_2O_8$ hervor und bestimmt den Persulfatgehalt in einem bestimmten Tl. der Lsg. mit $^1/_{10}$ n-NaOH in der Hitze. Der Vf. hat dann die Löslichkeit von $K_2S_2O_8$ in reinem W. von 0 bis 40° bestimmt und gefunden, daß dieselbe nicht beeinflußt wird durch die bei 0° gesättigten Lsgg. von Na_2SO_4, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2HPO_4, $NaPO_3$ und $Na_2S_2O_8$, was der Vf. damit erklärt, daß $K_2S_2O_8$ mit keinem dieser Salze unter doppelter Umsetzung oder Doppelsalzbildung reagiert. Die Löslichkeit des $K_2S_2O_8$ beträgt in Prozz. zwischen 0 u. 9° $(0{,}0376)\,t + 0{,}564$, zwischen 9 u. 10° $(0{,}00278)\,t + 0{,}8773$, zwischen 10 u. 15° $(0{,}0376)\,t + 0{,}529$, zwischen 15 u. 40° $(0{,}094)\,t + 0{,}3164$. Das Vorhandensein von vier Löslichkeitskurven schreibt der Vf. dem Auftreten von verschiedenen Hydraten zu. Die angeführten Belegzahlen stimmen gut. *Tl.*

H. Precht, Neu-Staßfurt. Kaliumbestimmungen mittels Überchlorsäure[2]). — Vf. hebt hervor, wie wichtig es ist, in kurzer Zeit eine exakte Kaliumbestimmung ausführen zu können. So wünschenswert es gewesen wäre, auf titrimetrischem Wege eine solche Bestimmung auszuführen, so sind alle Bestrebungen bis jetzt gescheitert. Bis vor 10 Jahren war die K.-Best. als K_2PtCl_6 in praxi allgemein üblich; erst in neuerer Zeit hat die Bestimmung als $KClO_4$ mehr Beachtung gefunden. Vf. weist auf die Vorteile der Perchloratmethode gegenüber der Platinchloridmethode hin, welche besonders durch das Verhalten des $BaCl_2$ bedingt sind. $BaCl_2$ bildet mit $PtCl_4$ ein gut kristallisierbares Doppelsalz, welches in A. nicht l. ist, sondern in unl. $BaCl_2$ und $PtCl_4$ zerfällt. Dagegen bildet sich aus $BaCl_2$ und $HClO_4$ schön kristallisiertes $Ba(ClO_4)_2$, welches sich nicht so leicht zers. und ll. ist. Es liegt auf der Hand, daß dies Verhalten bei Ggw. von H_2SO_4 bzw. Sulfaten bei der Bestimmung des K sehr zustatten kommt, da man bei der Platinchloridmethode nicht nur die H_2SO_4 sorgfältig vorher entfernen, sondern auch andererseits einen Überschuß von $BaCl_2$ ängstlich vermeiden muß, was nicht leicht und zeitraubend ist. Bei der Perchloratbestimmung stört aus den oben genannten Gründen ein Überschuß von $BaCl_2$ nicht. Vf. macht noch weitere Vorzüge der Perchloratmethode gegenüber der Platinchloridmethode namhaft (erstere ist billiger ausführbar und weniger gesundheitsschädlich für die Laboranten) und befürwortet die Bevorzugung der ersteren vor der letzteren. *Bsch.*

W. H. Kalibestimmung in Kalidüngesalzen[3]). — Vf. beschreibt die bekannte Methode, bei der das K als K_2PtCl_6 gesammelt und nach

---

[1]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 324—341. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 216—218. — [3]) Pharm. Zeitg. **49**, 250.

der Red. desselben mit Zn-Pulver in wäss. Lsg. der Chlorgehalt mit $AgNO_3$ im Filtrat bestimmt wird. *Tr.*

Edward Murray East. Die direkte Bestimmung von Kalium in Pflanzenaschen[1]). — Vf. schlägt folgendes Verfahren vor. 2 bis 3 g Substanz werden mit 20%iger Ammoniumnitratlsg. angefeuchtet, auf einer heißen Platte getrocknet und bei nicht zu hoher Temperatur im Muffelofen verascht. Die Asche wird im Becherglase mit einigen Tropfen HCl zum Sieden gebracht, noch heiß 1 Std. lang mit einer genügenden Menge (3 bis 5 ccm) einer bei 32° gesättigten $Ba(OH)_2$-Lsg. digeriert, filtriert und mit heißem W. ausgewaschen. Das überschüssige Ba wird im Filtrat mit Na_2SO_4-Lsg. gefällt, deren Stärke dem Barytwasser entspricht. Man läßt 5 Std. digerieren, filtriert, wäscht aus, dampft das Filtrat in einer Platinschale auf 25 ccm ein, versetzt mit 1 bis 2 Tropfen HCl und der nötigen Menge H_2PtCl_6 und verfährt weiter nach der Lindo-Gladdingschen Methode. Nach Zusatz von 10 ccm NH_4Cl-Lsg. wird das K_2PtCl_6 auf das Filter gebracht und 5 mal mit je 5 ccm der gleichen NH_4Cl-Lsg. ausgewaschen. Man wäscht mit A. nach, trocknet und löst das Salz nach bekannter Weise mit heißem W. vom Filter. Die störenden Ca- und Mg-Salze gehen gleich anfangs in der NH_4Cl-Lsg. in Lsg. Wichtig ist die Anwendung von möglichst wenig überschüssigen Reagenzien. Die Methode hat den Vorteil der Zeitersparnis und vermeidet die durch das Abrauchen von H_2SO_4 entstehenden mechanischen Verluste. *Tl.*

J. Hasenbäumer. Ein abgekürztes Verfahren zur Bestimmung des Kalis in Böden, Kaliaschen und ähnlichen Verbindungen[2]). — Nach dem bisherigen Verfahren muß nach dem Niederschlagen der H_2SO_4 aus der salzsauren Lsg. des Bodens mit $BaCl_2$ das Filtrat davon 2 mal mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gefällt werden, da der durch einmalige Fällung erhaltene Niederschlag sich nur schwer filtrieren und kaum quantitativ auswaschen läßt. Der Vf. hat gefunden, daß dieser Niederschlag beim Erhitzen auf 200° die Fähigkeit verliert, Kalisalze zurückzuhalten, und vereinfacht das ganze Verfahren demnach folgendermaßen. Die salzsaure Bodenauflsg. wird in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft, mit W. in eine Platinschale gespült, mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat versetzt, zur Trockne gedampft und durch schwaches Glühen von Ammoniumsalzen und organischer Substanz befreit. Der mit heißem W. aufgenommene Glührückstand wird nach dem Ansäuern mit HCl durch $HClO_4$ oder $PtCl_4$ gefällt. Beleganalysen beweisen die Brauchbarkeit der Methode. *Tl.*

A. Levi. Über die Bestimmung des Kaliums in Böden[3]). — Der Vf. verfährt folgendermaßen: 50 g der Feinerde werden nach und nach mit 250 ccm HCl (D. 1,1) versetzt, eine Stunde lang gekocht, nach dem Erkalten im 50 ccm-Kolben zur Marke aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert, 200 ccm davon zur vollständigen Abscheidung der SiO_2 wiederholt zur Trockne gedampft, mit salzsaurem W. aufgenommen und in einen 500 ccm-Kolben filtriert. Zur Entfernung der Sulfate setzt man $BaCl_2$ hinzu, macht mit NH_3 alkalisch, fällt mit Ammoniumcarbonat,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 297—300. — [2]) Chemikerzeit. 28, 210—211. — [3]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 395—399; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1255.

füllt zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter, verdampft 250 ccm = 10 g der Probe zur Trockne, glüht die Ammoniumsalze fort, nimmt mit salzsaurem W. auf, filtriert, dampft die überschüssige Säure fort, nimmt wieder mit W. auf und setzt $PtCl_4$ hinzu. Man dampft bis fast zur Trockne, dekantiert K_2PtCl_6 mit A. bei 80°, bringt es mit wenig heißem W. in eine Platinschale, engt ein, trocknet bei 110° und wägt. Da das Verfahren das Vol. des in HCl ungelösten Bodens vernachlässigt, empfiehlt der Vf. die Multiplikation der erhaltenen Resultate mit dem Koëffizienten 0,9, welcher nicht absolut gültig, sondern für verschiedene Bodenproben besonders festzustellen ist. *Tl.*

J. Dumont. Über die Verteilung des Kaliums im Ackerboden [1]. — Vf. hat die Verteilung des *Kaliums* in den verschiedenen Bestandteilen des Ackerbodens von Grignon und de la Creuse untersucht und in 100 Tln. des getrockneten Sandes gefunden: 1. Boden von Grignon: 17,2 Tle. grober Sand, 4,6 Tle. Kalkstein, 59,3 Tle. feiner Sand, 16,8 Tle. Ton, 1,6 Tle. Humus; 2. Boden von de la Creuse: 44,0 Tle. grober Sand, 38,8 Tle. feiner Sand, 4,5 Tle. Ton, 12,7 Tle. Humus. Obgleich der Gesamtgehalt an K 8,53 und 8,94 auf 1000 beträgt, also annähernd ein gleicher ist, schwankt die physikalische Zus. erheblich. Der Gehalt an K in den einzelnen Materialien verteilt sich nun in 100 Tln. groben Sandes 1. 0,864 und 2. 1,33 Tle. K, feinen Sandes 1. 0,992 und 2. 0,58 Tle. K, Tones 1. 0,940 und 2. 0,51 Tle. K. — Wenn man annimmt, daß die chemische Wirksamkeit eines Bodens desto größer ist, je mehr recht fein zerkleinerte Materialien er enthält, so muß aus vegetabilischen Rücksichten einem Boden stets Kalidünger zugesetzt werden, wenn in ihm das ursprüngliche Verhältnis von feinem Sand zum Ton kleiner ist als 25 : 100. *Tl.*

Herm. Thiele und R. Marck. Über die Herstellung haltbarer alkoholischer Kalilauge [2]. — In einer Platinschale werden 43,5 g reinstes K_2SO_4 „Kahlbaum" mit 110 bis 120 g $Ba(OH)_2$ gut durchgemischt, mit 100 g W. übergossen, die Schale gewogen, unter beständigem Rühren 10 bis 15 Min. lang gekocht und nach dem Abkühlen das verdampfte W. ergänzt. Der Schaleninhalt wird jetzt mit 800 ccm A. in eine Flasche gespült, mit noch 100 ccm W. versetzt, die Flasche gut verschlossen, gut durchgeschüttelt und nach der Klärung noch 3 bis 4 ccm konz. K_2SO_4-Lsg. zur vollständigen Abscheidung des Baryts zugegeben. Man schüttelt nochmals gut durch, läßt absitzen und überzeugt sich mit H_2SO_4 von der Abwesenheit des Baryts. Die klare abgeheberte Lsg. hält sich monatelang klar und farblos. *Tl.*

Hugo Ditz. Über eine eigenartige Bildung des Hydrats $KOH + 2H_2O$ [3]. — Gelegentlich einer früheren Arbeit [4] stellte Vf. superoxydfreien Ä. durch Stehenlassen desselben über festem Ätzkali her. Wurde in so gereinigten Ä. eine frische Stange Ätzkali gebracht und wenig W. hinzugesetzt, so zeigte sich nach einigen Tagen am Boden des verwendeten Kölbchens das Auftreten von schönen, gut ausgebildeten Kristallen, die sich nach Entfernung der Ätzkalistange, Abgießen des

[1]) Compt. rend. 138, 215—217. — [2]) Apoth.-Zeitg. 19, 881; Zeitschr. öffentl. Chem. 10, 386—387. — [3]) Österr. Chemikerzeit. 7, 53—54. — [4]) Chemikerzeit. 25, 109 (1901).

Ä. und Verflüchtigung der noch anhaftenden Spuren desselben isolieren ließen. Dieselben erwiesen sich auch nach Entfernung des Ä. im verschlossenen Kölbchen als ziemlich beständig. Durch Titration einer bestimmten Menge der Kristalle mit $^1/_{10}$ n-HCl ergab sich der Gehalt an KOH zu 61,8 Proz.; die berechnete Menge von KOH im Hydrat $KOH + 2H_2O$ beträgt 60,91 Proz. Die auf die angegebene Weise entstehenden Kristalle sind also gemäß der Formel $KOH + 2H_2O$ zusammengesetzt. Bei gleicher Arbeitsweise wurden auch bei Verwendung von festem Ätznatron, wenn auch erst nach längerer Zeit, Kristalle erhalten; dieselben wurden aber noch nicht weiter untersucht. *Dz.*

B. Goßner. Beitrag zur Kristallographie der Salze von NH_4, K, Rb, Cs [1]). — 1. *Chlorammonium-Jodammonium* bildet isomorphe Mischungen; die Mischbarkeit ist indessen sehr beschränkt (in den DD. besteht eine große Lücke), so daß wahrscheinlich Isodimorphie besteht. — 2. *Jodammonium-Jodkalium* ist lückenlos mischbar, so daß direkte Isomorphie herrscht. — 3. *Ammoniumeisenchlorid*, $FeCl_5(NH_4)_2 . H_2O$, ist rhombisch, D. = 2,000, vollkommene Spaltbarkeit nach (110) und (011) (oktaëdrisch). — 4. *Kaliumeisenchlorid*, $FeCl_5K_2 . H_2O$, ist rhombisch, D. = 2,372, oktaëdrische Ausbildung, Spaltbarkeit wie 3., ziemlich starke Doppelbrechung. — 5. *Rubidiumeisenchlorid*, $FeCl_5Rb_2 . H_2O$, D. = 2,897, rhombische Tafeln, Spaltbarkeit wie 3. und 4. — 6. *Cäsiumeisenchlorid*, $FeCl_5Cs_2 . H_2O$, D. = 3,317, rhombische, dicke Tafeln, keine deutliche Spaltbarkeit, ziemlich starke negative Doppelbrechung. — Die Salze 3. bis 5. sind hiernach isomorph, 6. nimmt Sonderstellung ein; Mischungsversuche zeigten jedoch, daß alle vier eine isodimorphe Gruppe bilden, von welcher beide Modifikationen rhombisch sind. Die entsprechende Modifikation, die bei einem der Salze in reinem Zustande nicht bekannt ist, existiert in Mischungen mit dem entsprechenden anderen Salz, für das dies die gewöhnliche Modifikation ist. *Tl.*

A. Sachs. Über die Beziehungen des Rubidiums zum Kalium einerseits und zum Cäsium andererseits nach kristallographischen Beobachtungen an neuen Uranyldoppelsalzen dieser Metalle [2]). — Vf. hat die Salze *Kaliumuranylnitrat*, $(UO_2)(NO_3)_2KNO_3$, *Rubidiumuranylnitrat*, $(UO_2)(NO_3)_2 . RbNO_3$, und *Cäsiumuranylnitrat*, $(UO_2)(NO_3)_2CsNO_3$, in kristallographischer Beziehung untersucht und dabei gefunden, daß zwischen Rb und Cs engere Verwandtschaft besteht als zwischen Rb und K. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit Beziehungen chemischer Natur und mit Resultaten anderer Forscher. *Tl.*

H. Fresenius. Über Salpeteranalyse [3]). — Während reines $NaNO_3$ 63,52 Proz. N_2O_5 bzw. 16,502 Proz. N enthält, zeigt der *Chilisalpeter* infolge von Verunreinigungen durch NaCl, H_2SO_4, $HClO_4$, $HClO_3$, unl. Rückst., H_2O usw. meist nur einen Gehalt von 15 bis 15,5 Proz. N. Im Salpeterhandel ist es meist üblich, die indirekte Analyse anzuwenden, d. h. den Gehalt des Chilisalpeters an $NaNO_3$ in der Weise zu ermitteln, daß man Feuchtigkeit, unl. Rückstand und Cl, umgerechnet auf NaCl, von 100 abzieht und den Rest als $NaNO_3$ annimmt. Gegen diese Methode ist lange angekämpft worden, aber ohne Erfolg. Vf. gibt zur

---

[1]) Zeitschr. Krist. **40**, 69—77; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1691. — [2]) Zeitschr. Krist. **38**, 496—498. — [3]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 214—216.

direkten Bestimmung des N die geeigneten Methoden an. 1. Methoden, welche auf der Reduktion der HNO_3 zu NH_3 und Bestimmung des letzteren beruhen: a) Methode Ulsch (Reduktion mittels Ferrum reductum in H_2SO_4-Lsg.); b) Methode Devarda (Reduktion mittels einer Legierung aus 50 Tln. Cu, 45 Tln. Al und 5 Tln Zn in NaOH-alkalischer Lsg.). — 2. Gasvolumetrische Methoden: a) Methode Lunge (Messung des NO im Nitrometer); b) Methode Schlösing-Grandeau. — 3. Methoden, welche auf der Abtreibung von N_2O_5 beruhen: a) Methode Reich (mit Quarzsand), vorher Trocknen bei 130° C bzw. Erhitzen bis eben zum Schmelzen (bei kainithaltigem Salpeter); b) Methode Persoz (Erhitzen mit $K_2Cr_2O_7$). *Bsch.*

Salzbergwerk Neu-Staßfurt in Neu-Staßfurt. Verfahren zur Darstellung von Kaliumcarbonat aus Kaliummagnesiumcarbonat. [D. R.-P. Nr. 155007 [1]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 143409 [2])]. — Die Abänderung des Verfahrens des Hauptpatentes besteht darin, daß man die Zers. des Kaliummagnesiumcarbonats in geschlossenen Gefäßen unter erhöhtem Druck oder bei gewöhnlichem Druck unter Einwirkenlassen von CO_2 auf das sich bildende und nach der Bildung von der $KHCO_3$-Lsg. rasch zu trennende dreifach gewässerte $MgCO_3$ vornimmt, wobei die Temp. von 80° annähernd auf Siedetemperatur erhöht werden kann. *Bsch.*

E. Baroni. Schnelle Analyse der Pottasche (käufliches Kaliumcarbonat [3]). — Die Alkalität der *Pottasche* wird in 20 ccm einer 10%igen Lsg. nach Zusatz von 20 Tropfen neutraler Lackmuslsg. und 5 Tropfen alkoh. Phenolphtaleïnlsg. durch Titration mit n-HCl ermittelt. Weitere 20 ccm der Lsg. mit den gleichen Mengen der Indicatoren werden mit 30 ccm einer n-$BaCl_2$-Lsg. versetzt, erhitzt und zur Bestimmung des freien Alkalis mit n-HCl titriert; man gibt langsam mehr Säure hinzu, bis das ausgefällte $BaCO_3$ wieder gelöst ist, was durch die eintretende Rotfärbung erkannt wird, und berechnet daraus den Carbonatgehalt. Zur H_2SO_4-Bestimmung fällt man jetzt das Ba durch n-Na_2CO_3-Lsg. als Carbonat aus bis zum Eintreten der Phenolphtaleïnfärbung und berechnet den Gehalt an H_2SO_4 aus der Differenz zwischen den 30 ccm n-$BaCl_2$ und den verbrauchten ccm n-Na_2CO_3. In 10 ccm der Pottaschelsg. wird nach Neutralisation mit H_2SO_4 die HCl mittels $^1/_{10}$ n-$AgNO_3$-Lsg. und Kaliumchromat als Indicator bestimmt. Die Bestimmung von K und Na geschieht in 20 ccm der Lsg., aus welcher CO_2 und H_2SO_4 mit n-$BaCl_2$ entfernt sind; man neutralisiert das Filtrat mit n-HCl, dampft ein und schmilzt bis zur Gewichtskonstanz. K wird mittels $PtCl_4$ gefällt, oder man berechnet die Mengen an K und Na indirekt. Zur Bestimmung von W. werden 2 bis 3 g bis zur Dunkelrotglut erhitzt, vom unl. Rückstand 10 g in W. gelöst, filtriert und der Rückstand gewogen. Beleganalysen mit Gemischen von K_2CO_3, K_2SO_4 und NaOH zeigen die Brauchbarkeit der Methode für technische Zwecke. *Tl.*

Ebenezer Henry Archibald. Eine Revision des Atomgewichts vom Rubidium [4]). — Käufliches *Rubidiumjodid*, welches noch K und Cs enthielt, wurde in das Dichlorjodid $RbCl_2J$ übergeführt und so lange

---

[1]) Patentbl. 25, 1645. — [2]) Daselbst 24, 1277; vgl. JB. f. 1903, S. 509. — [3]) Giorn. Farm. Chim. 52, 530—535; Ref. Chem. Centr. 75, I, 318. — [4]) Chem. Soc. J. 85, 776—790; Chem. News 89, 223.

fraktioniert kristallisiert, bis kein K mehr spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Zur Entfernung des Cs wurden 2 Methoden angewandt; einmal die fraktionierte Kristallisation des sauren Tartrats, da die betreffende Rb-Verb. 8 mal weniger l. ist als das analoge Cs-Salz, das andere Mal die fraktionierte Fällung des Chlorids mittels HCl, worin RbCl bedeutend schwerer l. als CsCl. Da RbCl sehr hartnäckig Feuchtigkeit festhält, beim Schmelzen an feuchter Luft aber etwas zers. wird, was die alkalische Rk. des geschmolzenen Salzes beweist, so wurden die 4 erhaltenen Proben des gereinigten RbCl vor der Analyse in einer Atmosphäre von reinem, sorgfältigst getrocknetem N geschmolzen und abgekühlt. Die Analyse selbst geschah durch Fällung des Cl in RbCl mittels $AgNO_3$, welches aus einer überschüssigen, gewogenen Menge chemisch reinen Ag erhalten war. Im Filtrat von AgCl wurde das überschüssige $AgNO_3$ noch besonders bestimmt. 28 Bestimmungen gaben als Durchschnittswert für das Atomgewicht des Rb 85,487 (O = 16). 14 analog ausgeführte Analysen von RbBr ergaben den Wert 85,483, so daß sich als Mittel 85,385 ergibt. *Tl.*

Moissan. Darstellung und Eigenschaften des Cäsium- und Rubidiumammoniums [1]). — Hierüber wurde bereits berichtet [2]). *Ba.*

Moissan. Einwirkung von Acetylen auf Cäsium- und Rubidiumammonium. Darstellung und Eigenschaften der Acetylenverbindungen $C_2Cs_2 . C_2H_2$ — $C_2Rb_2 . C_2H_2$ und der Carbide des Cäsiums und Rubidiums [3]). — Hierüber wurde bereits berichtet [4]). *Ba.*

F. M. Mc. Clenahan. Die Konstitution des wasserhaltigen Thallichlorids [5]). — Vf. hat zur Kenntnis der Konstitution des *Thallichlorids* das Verhalten des Salzes $TlCl_3 . 4H_2O$ beim Entwässern in trockener Luft und in einer HCl-atm. untersucht und gefunden, daß das Wasser im *Thallichloridtetrahydrat* in drei verschiedenen Formen enthalten ist. Diese Beziehungen des Wassers zum Salzkomplex lassen sich durch das Symbol $TlCl_3 . H_2O . H_2O . 2H_2O$ gut ausdrücken. In einer HCl-atm. nimmt das Salz unter 100° HCl auf und bildet die Verb. $TlCl_3 . 3H_2O . HCl$, während unterhalb 50° der Verlust an Wasser nur gering ist. Die Reihenfolge der Entwässerung stellt sich am besten in folgendem Schema dar:

in Luft	in HCl
$TlCl_3 . H_2O . H_2O . 2H_2O$	$TlCl_3 . H_2O . H_2O . 2H_2O$
$TlCl_3 . H_2O . H_2O$	$TlCl_3 . H_2O . HCl . 2H_2O$
$TlCl_3 . H_2O$	$TlCl_3 . H_2O$
$TlCl_3$	$TlCl_3$

Tl.

D. Gernez. Über die gelbe und rote Modifikation des Thallojodids und die Bestimmung ihres normalen gegenseitigen Umwandlungspunktes [6]). — Das bei gewöhnlicher Temperatur durch Fällung einer Thallolsg. mittels eines l. Jodids erhaltene gelbe *Thallojodid* geht nach dem Trocknen durch Hitze in ein rotes Pulver über, welches durch Abkühlung wieder die ursprüngliche Farbe annehmen kann. Beide Modifikationen können jede für sich ihre farblichen Eigentümlichkeiten unter-

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 549. — [2]) Vgl. Compt. rend. 136, 1177; JB. f. 1903, S. 512. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 551. — [4]) Vgl. Compt. rend. 136, 1217; JB. f. 1903, S. 512. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 100—109; Sill. Amer. J. [4] 18, 104—112. — [6]) Compt. rend. 138, 1695—1697.

und oberhalb des normalen Umwandlungspunktes bewahren, selbst in den weiten Grenzen von — 192° bis + 200°; beide befinden sich dann in einem falschen Gleichgewichtszustande in der sogenannten kristallinischen Überschmelzung und Überhitzung. Die Umwandlungsverzögerungen können sehr lange anhalten, wenn, z. B. beim Erhitzen des Salzes in einer Glasröhre, die Körner des Jodids, welche das Röhreninnere bedecken, isoliert sind, oder wenn sie durch langsame Sublimation der geschmolzenen Masse auf der Glaswandung abgelagert sind, besonders wenn sie die Teilchen der bei der betreffenden Versuchstemperatur stabilen Form nicht berühren. Die Umwandlungstemperatur ist von Hebberling auf + 190° bestimmt worden; man kann sie leicht folgendermaßen bestimmen. Man erhitzt die gelbe Masse in einem Glasrohr recht langsam, nachdem man ihr ein kleines Korn der roten Modifikation zugesetzt hat. Die Farbe bleibt gelb, solange die Umwandlungstemperatur nicht erreicht ist, mit dem Augenblick aber beginnt die Bildung der roten Modifikation auf Kosten der gelben. Bei langsamer Abkühlung tritt umgekehrt beim Umwandlungspunkt Rückbildung der gelben Modifikation ein. Der Vf. hat den Punkt nahe bei + 168° gefunden. *Tl.*

D. Gernez. Über die Form, welche Thallojodid bei der Abscheidung aus einer Lösung annimmt [1]). — Wenn man eine Lsg. der roten oder gelben Modifikation von HgJ_2 in irgend einem Lösungsmittel unter 126° durch Abkühlung oder Eindampfen sich abscheiden läßt, so kristallisiert das Salz in der gelben Form aus, welche bei dieser Temperatur unbeständig ist. Ganz ähnlich verhält sich das *Thallojodid*. Aus der Lsg. des gelben Jodids in W., gesättigten Salzlsgg. oder in ihrem Kristallwasser geschmolzenen Salzen kristallisieren, wie Vf. nachgewiesen hat, bei schneller Abkühlung oder auch bei langsamem Erkalten in Abwesenheit von festem gelben Salz kleine Kristalle der unter 168° unbeständigen roten Modifikation aus. (Vgl. vorstehend. Ref.) *Tl.*

U. Thomas. Über das Thallonitrat und -nitrit [2]). — Der Vf. hat das Verhalten des *Thallonitrats* bei der Zers. durch Hitze untersucht. Bei 450° zersetzt sich das Salz unter Bildung von N_2O_3 und läßt ein gut kristallisiertes Sesquioxyd zurück: $2\,TlNO_3 = N_2O_3 + Tl_2O_3$. Das Sesquioxyd bildet rhombische Prismen oder hexagonale Kristalle von der D. 9,95 bis 9,99. Eine merkliche Bildung von Nitrit findet dabei nicht statt, da sich dieses leichter als das entsprechende K-Salz nach den Gleichungen $2\,TlNO_2 = N_2O_3 + Tl_2O$ und $2\,TlNO_2 = Tl_2O + 2\,N + 3\,O$ zersetzt. Beim Erhitzen des Thallonitrats im CO_2-Strome resultiert *Thalliumcarbonat*. Gegen 300° kann das Nitrat teilweise unzersetzt verflüchtigt werden. *Tl.*

Beryllium. Magnesium.

G. van Oordt in Karlsruhe. Verfahren zur Reinabscheidung des Berylliums aus seinem Gemenge mit Aluminium und Eisen. [D. R.-P. Nr. 155466] [3]). — Zunächst werden die Acetate des Be, Al und Fe her-

[1]) Compt. rend. **139**, 278—281. — [2]) Daselbst **138**, 1697—1699. — [3]) Patentbl. 25, 1737.

gestellt. Zu dem Zweck löst man die Hydroxyde in wäss. Essigsäure. dampft das H_2O ab, rührt den Rückstand mit Eisessig durch, trocknet das Gemenge und extrahiert es mit Chlf. Dieses löst *Berylliumacetat* und läßt die anderen Acetate zurück. Die Behandlung der Acetate mit Eisessig bezweckt, das eingangs in Chlf. nicht l. Berylliumacetat in die l. Form überzuführen. *Bsch.*

S. Tanatar. Notiz über die Wertigkeit und das Atomgewicht des Berylliums (vorläufige Mitteilung[1]). — Durch zahlreiche Untersuchungen wurde von verschiedenen Beobachtern festgestellt, daß das *Be* 2wertig und sein Atomgew. = 9,1 ist. Nun erschienen aber in den Jahren 1901 und 1902 Arbeiten von Lacombe[2]) und Urbain, welche eine Reihe von flüchtigen Be-Verbb. dargestellt haben, indem sie wasserfreie Säuren der Essigsäurereihe (Essig-, Propion-, Isobutter- und Valeriansäure) auf das Oxyd oder CO_2-Salz des *Be* einwirken ließen. Sie erhielten dabei die Verbb. $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$, $Be_4O(C_3H_5O_2)_6$, $Be_4O(C_4H_7O_2)_6$ und $Be_4O(C_5H_9O_2)_6$. Nach der Meinung des Vfs. kann man bei Zugrundelegung eines 2wertigen *Be* diese Formeln unmöglich deuten, und er macht daher die Annahme, daß das *Be 4wertig* sei und das Atomgew. *18,2* besitze, so daß diese Verbb. nach dem allgemeinen Schema $R_3Be—O—BeR_3$ zusammengesetzt sein würden. Vf. untersuchte die Dampfdd. dieser Verbb. in einer *N*-Atm., wies durch Lösen in H_2SO_4 und Dest. nach, daß die organischen Reste in ihnen erhalten bleiben, und erhielt beim Erhitzen von $Be_2O(C_2H_3O_2)_6$ (Vf. rechnet schon Be zu 18,2) mit wasserfreier Essigsäure und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° die Verb. $Be(C_2H_3O_2)_4$. Kein einziges Metall der zweiten Gruppe des periodischen Systems liefert Verbb. vom Typus Me_4OR_6, sondern nur vom Typus MeR_2, welche, mit Ausnahme von Zn-Acetat, nicht flüchtig sind. Dagegen liefert das *Zr* eine Verb. $Zr_2O(C_2H_3O_2)_6$, die aber nicht flüchtig ist. SiO_2 und TiO_2 reagieren ebenfalls mit wasserfreier Essigsäure, es gelang aber nicht, die reinen Salze zu isolieren. Als Stütze für das von ihm vorgeschlagene Atomgew. 18,2 führt Vf. die spez. Wärme des *Be* an, welche nach Nilson[3]) und Humfridge[4]) zwischen 0,3756 und 0,409 schwankt. Bei 18,2 wäre also die Atomwärme 6,8 bis 7,4. Vf. wiederholt jetzt die Dampfdichtebestimmungen, welche von verschiedenen Forschern für die Verbb. des *Be* ausgeführt worden sind. *Lw.*

Charles Lathrop Parsons. Revision des Atomgewichts von Beryllium[5]). — Die verwendeten Berylliumverbb. hatten als Ausgangsmaterial einen Beryll von Grafton und Kahlbaumsches „Berylliumhydrat". Der gepulverte *Beryll* wurde in einem Battaseatiegel mit einem Gemisch von Na- und K-Carbonat geschmolzen, die pulverisierte Schmelze mit W. gewaschen, der Rückstand mit W. bedeckt und konz. H_2SO_4 zugefügt. Die ausfallende, dichte Masse wurde getrocknet, auf dem Sandbade erhitzt, in warmem W. gelöst, Al nach Zusatz von K_2SO_4 als Alaun entfernt. Die Mutterlauge wurde mit $KClO_3$ oxydiert und mit kleinen Mengen Na_2CO_3 versetzt, bis die nach jedem Zusatz aufgekochte

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 82—86. — [2]) Compt. rend. **133**, 874; **134**, 772. — [3]) Ber. **17**, 994; JB. f. 1884, S. 61. — [4]) Lond. R. Soc. Proc. **32**, 1—19; JB. f. 1883, S. 35. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 400—422; Amer. Chem. Soc. J. **26**, 721—740; Chem. News **90**, 61—64, 75—77.

Lsg. ein farbloses Filtrat gab. Be wurde dann als basisches Carbonat mittels Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag in H_2SO_4 gelöst. Beim Verdampfen kristallisiert $BeSO_4.4H_2O$; dieses wurde 2mal aus reinem W. umkristallisiert, wieder in W. gelöst, durch NH_3 gefällt und filtriert. Das ausgewaschene $Be(OH)_2$ wurde mit verd. NH_3 versetzt, CO_2 bis fast zur Sättigung eingeleitet, noch NH_3 zugesetzt und an einem warmen Orte stehen gelassen. Etwas ungelöst gebliebenes $Al(OH)_3$ wurde filtriert, mit Ammoniumsulfid ein geringer schwarzer Niederschlag ausgefällt. Die filtrierte Lsg. wird unter Rühren gekocht, das ausfallende basische Carbonat zweimal in reiner H_2SO_4 gelöst und wieder gefällt. Der Ammoniumsulfidniederschlag besteht aus ZnS und etwas FeS. Die Atomgewichtsbestimmung ist nicht durchführbar durch Analyse des Chlorids, da dieses schon durch die geringsten Spuren W. angegriffen wird. Das Tetrahydrat des Berylliumsulfats läßt sich nicht über P_2O_5 trocknen. Aus den Analysen der Sulfate ergaben sich keine zuverlässigen Werte für die Atomgewichte. *Berylliumacetonylacetonat* wurde durch Behandlung von basischem Berylliumcarbonat mit Acetylaceton dargestellt, mit W. gewaschen, 3mal aus frisch destilliertem, absolutem A. umkristallisiert, die Kristalle getrocknet und wiederholt bei 230° sublimiert. Das Acetonylacetonat wurde im Pt-Tiegel mit frisch destillierter reiner HNO_3 versetzt, mit W. verd. und 24 bis 48 Stunden auf 50° bei Erneuerung des W. erwärmt, dann 48 Stunden auf 100°, einige Stunden auf 175°, endlich langsam auf dem Bunsenbrenner bis zur Zers. der Nitrate. Der Tiegel wird dann in einen zweiten Pt-Tiegel gestellt und über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die mit Schwierigkeiten verbundene Bestimmung des spez. Gew. des Berylliumacetonats ergab D_4 1,168. *Basisches Berylliumacetat* wurde durch Lsg. von reinem basischen Carbonat in überschüssigem, frisch destilliertem Eisessig und wiederholtes Umkristallisieren der ausfallenden Kristalle erhalten. Es wurde bei 150° getrocknet, 2 mal bei 250 mm Druck in einem H_2O- und CO_2-freien Luftstrome bei 290° sublimiert. $D_4 = 1,362$. Die Überführung in BeO geschah in ähnlicher Weise wie beim Acetonylacetonat. Das Atomgew. von Beryllium ergab sich aus 7 Analysen des Acetonylacetonats im Mittel zu $9,113 \pm 0,0059$, aus 9 Analysen des basischen Acetats im Mittel zu $9,113 \pm 0,0033$. Im Mittel ist daher $Be = 9,113 \pm 0,0043$ ($O = 16$, $H = 1,008$). *Dz.*

F. Haber und G. van Oordt. Über Berylliumverbindungen. I. Mitteilung. Über Berylliumhydroxyd [1]). — Einleitend wird die Literatur über den Gegenstand eingehend besprochen. Vff. haben das Verhalten des *Berylliumhydroxyds* näher studiert und dabei eine Reihe von Beobachtungen gemacht, welche die Widersprüche der älteren Angaben aufklären und ein genaues Bild von dem chemischen Verhalten des Hydroxyds geben. Als Ausgangsmaterial wurde rein weißes, basisches Berylliumcarbonat verwendet, welches völlig l. in Ammoniumcarbonat war und sich als frei von Tonerde erwies, dagegen eine Spur Eisen enthielt. Die Versuche mit alkalischen Fll. wurden in Gefäßen aus besonders widerstandsfähigem Glase durchgeführt. Die Vff. fassen die Resultate ihrer Versuche am Schlusse der Arbeit wie folgt zusammen: Beryllium-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 377—398.

hydroxyd ist in kaltem, frisch gefälltem Zustande eine sehr voluminöse gallertige Masse, welche leicht CO_2 aufnimmt und sich spielend in K_2CO_3, in Ammoniumcarbonat, in verd. Ätzkali und in verd. Säuren löst. Durch Erhitzen unter W., unter verd. NH_3, unter Alkalicarbonat und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur (durch Trocknen), kurz, unter dem Einfluß der Zeit altert es und verliert dabei alle aufgezählten Eigenschaften. Diese Veränderung ist also nicht, wie nach älterer Literatur anzunehmen war, eine Besonderheit, die dann eintritt, wenn eine verd. ätzalkalische Berylliatlsg. erhitzt wird, und die Form, in welcher das Berylliumhydroxyd aus kochender Ätzalkalilauge fällt, stellt keine besondere Modifikation dar. Der Vorgang des Alterns geht in der Hitze rascher vor sich als in der Kälte, und seine Geschwindigkeit hängt ab von den Stoffen, welche zugegen sind. Heiße ätzalkalische Lsg. ist lediglich ausgezeichnet durch eine erhebliche beschleunigende Wirkung. In ihrer Löslichkeit gegen kalte verdünnte Ätznatronlauge unterscheiden sich alte und junge Modifikationen um das 25- bis 30fache. Ein Zustand des Berylliumhydroxyds, bei welchem dasselbe in verd. Ätznatronlauge nicht mehr nachweisbar l. wäre, existiert nicht. Die Moll. NaOH, welche erforderlich sind, um 1 Mol $Be(OH)_2$ in stark gealtertem Zustande zu lösen, nehmen an Zahl stark mit der Verdünnung der Lauge zu. Je konzentrierter und heißer die Lauge ist, um so stärker ist der Angriff, den sie bewirkt, und heiße $^1/_{10}$ n-Ätzalkalilauge schließt auch die ältesten Hydroxydformen leicht auf, die von konz. HCl in der Hitze nur langsam und von verd. HCl binnen 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur nur zum kleinsten Teil gelöst werden. (Die Lsg. des $Be(OH)_2$ in konz. HCl ist nicht, wie meist angegeben wird, *gelb*, sondern *farblos*, es sei denn, daß das Hydroxyd eisenhaltig ist.) Das Verhalten zu K_2CO_3 erlaubt, die Jugendformen, das zu Säuren die Alterszustände des Hydroxyds einfach zu kennzeichnen. Die Widersprüche der älteren Angaben von C. G. Gmelin und vom Grafen Schaffgotsch erklären sich vollständig durch die verschiedenen Altersstufen des untersuchten Hydroxyds. Die Alterungserscheinungen beim $Be(OH)_2$ sind quantitativ von den beim Eisen und bei der Tonerde vorhandenen stark verschieden. *Dz.*

F. Haber und G. van Oordt. Über Berylliumverbindungen. II. Mitteilung. Darstellung reinen Berylliumhydroxyds [1]. — Vff. machen Angaben über die Darst. von ganz reinem, namentlich eisenfreiem *Berylliumhydroxyd.* Sind auf etwa 10 Tle. BeO 1 Tl. $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ vorhanden, so löst man das Gemenge der Hydroxyde in Essigsäure beliebiger Konz., dampft die Fl. ab, rührt mit Eisessig durch, bringt unter Abschluß von Feuchtigkeit zur Trockne (durch Abdestillieren des Eisessigs) und extrahiert mit Chlf. Die Chlf.-Lsg. wäscht man mit W. oder behandelt sie mit trockenem K_2CO_3. Durch Abdestillieren des Chlf. erhält man das reine, von $Fe(OH)_3$ und $Al(OH)_3$ freie „basische Berylliumacetat" in einer Ausbeute bis 95 Proz. Dasselbe löst sich in Aceton, Benzaldehyd, geschmolzener Monochloressigsäure, PCl_3, Malonsäure- und Acetessigester wie in Chlf. ohne Veränderung. Konz. H_2SO_4 greift die Verb. beim Kochen nur langsam an, HCl löst sie nicht merk-

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 465—468.

lich. Die Umsetzung erfolgt sofort, wenn man die Verb. in wenig Aceton löst und zu dieser Lsg. kalte wäss. Sodalsg. zusetzt. Die Verb. löst sich auch in wenig verd. Essigsäure und fällt aus der Lsg. mit Alkalien als Hydroxyd. Konz. HNO_3 zerlegt die Verb. leicht. Das Verhalten des „basischen Acetats" kann für die Analyse von Beryllerde benutzt werden, die nur kleine Mengen Verunreinigungen enthält, um die Hauptmenge der Beryllerde abzuscheiden. Das verbleibende Gemenge von Be-, Al- und Eisensalz läßt sich dann nach bekannten Methoden analytisch trennen. Eisenhydroxyd verhält sich gegen Eisessig wesentlich anders. Es entsteht eine kristallisierte Eisenverb. (wahrscheinlich das bekannte Diferripentacetohydrat), ist in Chlf. etwas löslich, die Lsg. gibt aber beim Schütteln mit W. das Eisensalz wieder vollständig ab. Auch $Al(OH)_3$ gibt beim Eindampfen mit Essigsäure und nachträglichem Behandeln mit Eisessig Acetate, doch gehen diese in die Chlf.-Lsg. nicht über. *Dz.*

James Holms Pollok. Die Bildungswärme des Berylliumchlorids [1]). — Reines *Berylliumoxyd* wurde aus einer Probe von gemahlenem Beryll aus Limoges hergestellt und durch Erhitzen mit Zuckerkohle im Chlorstrom in das wasserfreie Chlorid übergeführt. Sehr schwierig gestaltet sich die Herstellung von reinem, metallischem *Beryllium.* Nach zahlreichen Versuchen erwies sich als beste Methode die Einw. von Natrium auf das Chlorid im Nickeltiegel. Das Metall verflüchtigt sich, wie Versuche zeigten, unter Atmosphärendruck, ohne zu schmelzen. Die Bildungswärme des *Berylliumchlorids* wurde durch Auflösen des Metalles in HCl, welche sich in einem Kalorimeter befand, bestimmt und beträgt 199,5 Cal. im Mittel. Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorids in W. beträgt 44,5 Cal. Bringt man diese Zahl von der obigen in Abzug, so erhält man als Bildungswärme des trockenen, wasserfreien Chlorids 155 Cal. Die Steigerung der Bildungs- bzw. Lösungswärme mit fallendem Atomgewicht ersieht man aus folgenden Zahlen:

	$BeCl_2$	$MgCl_2$	$ZnCl_2$
Bildungswärme	155,0	151,0	97,4
Lösungswärme	44,5	36,0	15,6

Die molekulare Lösungswärme des kristallisierten Be-Sulfats, $BeSO_4 + 4H_2O$, in W. wurde zu 0,85 Cal. bestimmt, die des wasserfreien Chlorids in absolutem A. zu 37,4 Cal. *Dz.*

Charles Lathrop Parsons. Gleichgewicht im System $BeO-SO_3-H_2O$ [2]). — *Berylliumsulfattetrahydrat*, $BeSO_4 . 4H_2O$, wird leicht erhalten, wenn die Komponenten SO_3 und H_2O im Überschuß vorhanden sind. Es ist stabil in einer Atmosphäre, deren Wasserdampfspannung gleich oder größer ist als die Tension seines eigenen Kristallwassers. Diese ist gegen P_2O_5 bei 20° gleich 20 mm Olivenöl und nimmt mit der Temperatur sehr erheblich zu. Das gepulverte Salz verliert langsam, aber stetig W. über P_2O_5. Durch Erhitzen auf 100° erhält man das *Berylliumsulfatdihydrat*, $BeSO_4 . 2H_2O$. Dieses verliert bei 100 bis 110° sehr langsam W. *Berylliumsulfatanhydrid*, $BeSO_4$, konnte nicht durch

[1]) Chem. Soc. J. 85, 603—611. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 250—264; Amer. Chem. Soc. J. 26, 1433—1446.

Erhitzen des Dihydrats auf 250° erhalten werden, doch erhält man es beim Sdp. der H_2SO_4 fast wasserfrei. Das von Klatzo angegebene Heptahydrat konnte Vf. nicht erhalten. Die normalen Berylliumsalze sind stark sauer gegen Lackmus und lösen große Mengen $Be(OH)_2$ und Carbonat auf. Bei der Sättigung kommen im allgemeinen 3 Äq. Beryllium auf 1 Säureradikal, nur bei Essigsäure etwa 6. Bei Zusatz von W. zu den basischen Lsgg. werden höher basische Salze gummiartig ausgefällt, welche nach dem Trocknen bei 100° glasige Beschaffenheit annehmen. Der durch Eindampfen der Mutterlaugen erhaltene Rückstand ist in W. ll. Es ist zweifelhaft, ob bestimmte basische Be-Verbb., in denen Be das einzige Metall ist, existieren, mit Ausnahme des bekannten basischen Acetats und der anderen Salze dieser Gruppe. Die meisten der sog. basischen Verbb. sind wahrscheinlich feste Lsgg. von Hydroxyd mit normalen Salzen. Das gesättigte basische Sulfat ist noch schwach sauer gegen Lackmus und hat einen schwach süßlichsauren Geschmack. Es zeigt keine hydrolysierende Wirkung auf Zuckerlsg. Bei Zusatz von W. zu einer hinreichend basischen Lsg. von Be-Sulfat fallen Niederschläge von größerer Basicität aus, als das gelöste Sulfat besaß. Verwendet man die 3 basische Sulfatlsg., so erhält man 3 verschiedene Fällungen, deren Zus. aber nur wenig variiert. Wurden 3 ccm einer sirupösen Lsg. von $3BeO:SO_3$ mit W. von gewöhnlicher Temperatur verd., so trat erst bei gleichem Wasservol. dauernde Fällung ein. Bei weiterem Wasserzusatz fällt ein anfangs gelatinöser, später flockiger Niederschlag, bevor 50 ccm W. zugesetzt waren. Im Filtrat mußten fast 400 ccm W. zugesetzt werden, bevor eine weitere Fällung bewirkt wurde. Das Filtrat von dieser trübte sich erst beim Auffüllen auf 1200 ccm. Die Fällungen enthielten 29,37, 7,63, 10,78 Proz. des Be, in der Lsg. verblieben 52,22 Proz. Nach Versuchen scheint die Ggw. zweier definierter basischer Salze ausgeschlossen. Die Untersuchung der Lsgg. läßt auf ein Salz von $25BeO:1SO_3$ schließen. Es kann sich aber auch um feste Lsgg. geringer Sulfatmengen im Hydroxyd handeln. Zum Schluß dankt Vf. H. B. Pulsifer und M. A. Stewart für ihre Mitarbeit. *Dz.*

James Holms Pollok. Die Zusammensetzung des Berylls[1]). — Gewisse Unregelmäßigkeiten in den Resultaten bei der Untersuchung von Berylliumverbb. ließen es möglich erscheinen, daß *Beryll* einen bisher übersehenen Bestandteil enthalte. Ein aus Beryll von Limoges hergestelltes BeO, welches bei der analytischen Prüfung sich als rein erwies, wurde durch Lsg. in Ammoniumcarbonat und Kristallisation des Sulfats fraktioniert, das aus den einzelnen Fraktionen erhaltene Oxyd in das wasserfreie Chlorid umgewandelt und analysiert. Die Äquivalentzahl der Base stieg progressiv von 5,47 bis 6,05 bzw. 8,17. Auch bei der fraktionierten Dest. von Berylliumchlorid und Untersuchung der verschieden flüchtigen Anteile wurden sehr verschiedene Äquivalentzahlen erhalten. Die Fraktion mit der höchsten Äquivalentzahl war frei von Al und Fe, besaß nur die chemischen Eigenschaften des Be, zeigte aber bei der spektroskopischen Untersuchung ein stärkeres Hervortreten gewisser, im gewöhnlichen BeO nur schwach sichtbarer Linien, während die bekannten Be-Linien schwächer werden. Der Beryll von

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 1630—1637; Chem. News **90**, 263.

Limoges dürfte demnach wenigstens ein neues Element enthalten mit ähnlichen chemischen Eigenschaften wie das Be, aber mit höherer Äquivalentzahl und flüchtigerem Chlorid. *Dz.*

Oswald Schreiner und William S. Ferris. Die kolorimetrische Bestimmung des Magnesiums[1]. — Man fällt das Mg als $Mg(HN_4)PO_4$, löst in HNO_3 und bestimmt das Mg durch Ermittelung des Phosphatgehaltes mittels Ammoniummolybdat nach der bekannten kolorimetrischen Methode. Das Verfahren dient zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Mengen Mg. Bei Ggw. von Ca wird die Lsg. vor dem Zusatz des Phosphatreagens mit einigen Tropfen Ammoniumoxalatslg. versetzt. Die Bereitung der erforderlichen Reagenzien ist näher angegeben. Die Anwesenheit von SiO_2 im ammoniakalischen Waschwasser und im Filtrierpapier muß ausgeschlossen sein. 50 ccm der zu untersuchenden Fl. werden mit einem Tropfen wäss. NH_3 und 2 bis 3 Tropfen Ammoniumoxalatlsg. auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, 1 ccm Phosphatreagens zugesetzt, verrührt und 2 Stunden stehen gelassen. Man wäscht den Niederschlag 5 mal mit etwa 5 ccm ammoniakalischem Waschwasser, filtriert, wäscht, löst in HNO_3, versetzt mit 4 ccm Ammoniummolybdatlsg. (50 g im Liter) und vergleicht nach 20 Minuten die Färbung mit der normalen kolorimetrischen Phosphatlsg. Bei verhältnismäßig größeren Mengen Mg muß genügend Molybdat vorhanden sein. 5 ccm HNO_3 und 4 ccm Molybdatlsg. genügen nur für etwa 0,0003 g Mg. Nach den Beleganalysen kann Mg auch bei Ggw. von Alkali- und Erdalkalisalzen genau bestimmt werden. *Dz.*

C. Groyen in Bonn. Verfahren zur Herstellung künstlicher Steine aus Magnesia, Salzsäure und Füllstoffen. [D. R.-P. Nr. 151252][2]. — Bei Herstellung dieser künstlichen Steine wird rauchende Salzsäure verwendet, die nach geschehener Einw. auf MgO sofort durch einen Überschuß von MgO, gegebenenfalls unter Verwendung von Asbestmehl als Füllmasse, neutralisiert wird. Neben MgO kann noch NH_3 zur Neutralisation Anwendung finden. *Bsch.*

F. Hinz in Berlin. Verfahren zur Darstellung von Magnesium- und Zinksuperoxyd auf elektrolytischem Wege. [D. R.-P. Nr. 151129][3]. — Als Anodenfl. wird eine wäss. $MgCl_2$- oder $ZnCl_2$-Lsg., als Kathodenfl. eine gleiche Lsg. nach Zusatz von H_2O_2 unter Anwendung eines den Anoden- und Kathodenraum trennenden Diaphragmas elektrolysiert, indem die Kathodenfl. neutral gehalten wird. *Bsch.*

Otto Ruff und Emil Geisel. Über das sogenannte Magnesiumsuperoxyd[4]. — Das D. R.-P. Nr. 107246 betrifft ein Verfahren zur Darst. von *Magnesiumsuperoxyd* aus Na_2O_2 und $Mg(OH)_2$ oder basischem Magnesiumcarbonat. Ein als superoxydreichstes Prod. bezeichnetes Fabrikat enthielt 53,26 Proz. MgO, 5,81 Proz. Superoxyd-O, 11,57 Proz. CO_2, 1,29 Proz. Cl, 28,07 Proz. H_2O, Spuren von Fe, Al, Na. Nach der Patentliteratur soll reines MgO_2 überhaupt nicht haltbar sein. Nach einigen Vorversuchen wurde folgende Arbeitsweise zur Darst. eines möglichst reinen Präparates ausgeführt: 10 g kristallisiertes $MgSO_4$ wurden in 200 ccm W. gelöst, 4,6 g 30%iges H_2O_2 und 500 ccm doppeltnormaler

[1] Amer. Chem. Soc. J. 26, 961—967. — [2] Patentbl. 25, 929. — [3] Daselbst, S. 778. — [4] Ber. 37, 3683—3688.

$NaOH$ hinzugefügt. Der schleimige Niederschlag wurde abgesaugt und feucht analysiert. Das sauerstoffreichste Prod. wurde bei Anwendung von 20 g 30%igem H_2O_2 erhalten und enthielt auf 1 Mol. MgO 0,67 Atome Superoxydsauerstoff. Eine weitere Steigerung des Superoxydgehaltes war nicht zu erreichen. Der Zersetzungsdruck des MgO_2 ist bei 0° und Atmosphärendruck bereits so groß, daß dasselbe durch Fällung aus wäss. Lsg. in dieser Zus. nicht mehr erhalten werden kann. Beim Trocknen des dargestellten Prod. bildet sich unter Sauerstoffabgabe $Mg_2O_3 aq = MgO aq + MgO_2 aq$; der Sauerstoffgehalt bleibt bei 0,35 Atomen O : 1 Mol. MgO konstant, entsprechend der Zus. $MgO_2 . 3 MgO aq$. Die Sauerstoffabgabe erfolgt rasch bei Ggw. von W. wahrscheinlich nach den Gleichungen: $Mg(OH)_4 \rightleftarrows Mg(OH)_2 + H_2O_2$; $Mg(OH)_4 + H_2O_2 = Mg(OH)_2 + 2 H_2O + O_2$. *Dz.*

George William Fraser Holroyd. Notiz über ein Magnesiumoxybromid [1]). — Beim Einleiten von Acetylen in eine äth. Lsg. von Mg-Phenylbromid werden farblose Kristalle erhalten. Nachdem die Lsg. zur Vollendung der Ausscheidung mehrere Tage aufbewahrt ist, wurde die Substanz isoliert und durch W. zers. $Mg(OH)_2$ fällt aus und Ä. wird entwickelt. Die Menge des Ä. wurde bestimmt. Die Analysenresultate entsprachen der Formel $Mg_2Br_3 . OH, 2(C_2H_5)_2O$. Die Substanz verdankt zweifellos ihren Ursprung der Einw. geringer Wassermengen auf Mg-Phenylbromid, das hier gebildete *Magnesiumoxybromid* vereinigt sich dann mit Ä. und $MgBr_2$. Das letztere ist stets ein Nebenprod. der Einw. von Brombenzol auf Mg in äth. Lsg., während das Acetylen dazu dient, den Ä. zu verdampfen. *Ba.*

M. Monhaupt. Zur Untersuchung wasserlöslicher Salzgemische [2]). — Vf. teilt die Formeln mit, nach denen sich in einem Gemische von *Bittersalz* und *Schönit* die Menge beider Salze aus dem gefundenen Prozentgehalt an MgO und SO_3 berechnen läßt. Vom Kristallwasser abgesehen, besteht Bittersalz aus $MgSO_4$ und Schönit aus $K_2SO_4, MgSO_4$. Vf. entwickelt seine Formeln und zeigt, daß man den Prozentgehalt an Schönit nach der Formel $5{,}03\,(SO_3 - 2\,MgO)$ findet, während der Prozentgehalt an Bittersalz sich nach der Formel $3{,}075\,(4\,MgO - SO_3)$ berechnen läßt. Für die Summen beider Salze ergibt sich der Wert $5{,}03\,(SO_3 - 2\,MgO) + 3{,}075\,(4\,MgO - SO_3) = 1{,}955\,(SO_3 + 1{,}15\,MgO)$. In dem Jahresberichte von M. Hagen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Kaliindustrie ist in der letzten Formel irrtümlicherweise statt des + ein — Zeichen gesetzt. *Tr.*

M. Monhaupt. Einwirkung von Kohlensäure auf Magnesiumhydroxyd [3]). — Aus einer Lsg., welche durch Einw. von CO_2 auf in W. suspendiertes $Mg(OH)_2$ erhalten wurde, wurde durch Zusatz 95%igen A. ein kristallinischer Niederschlag erhalten, der nach der Analyse sich als *Magnesiumcarbonat* von der Zus. $MgCO_3 . 3 H_2O$ erwies. Dasselbe Carbonat bildet sich auch bei längerem Erhitzen der mit CO_2 gesättigten Lsg. auf 50 bis 60°. Die durch Sättigung mit CO_2 erzielten Lsgg. weisen einen wechselnden Gehalt an MgO auf; es resultiert unabhängig

[1]) Chem. News 89, 115. — [2]) Chemikerzeit. 28, 357; vgl. JB. f. 1903, S. 264. — [3]) Chemikerzeit. 28, 868.

von der in W. verteilten Menge $Mg(OH)_2$ ein Rückstand, der neben $MgCO_3 . 3H_2O$ noch einen unangegriffenen, ziemlich konstanten Rest von durchschnittlich 3,7 Proz. $Mg(OH)_2$ enthält. *Dz.*

Calcium.

O. Ruff und W. Plato, Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Calcium aus Calciumchlorid. [D. R.-P. Nr. 153731][1]. — Zur Gewinnung des *Calciums* dient als Elektrolyt ein Gemisch von $CaCl_2$ mit anderen Ca-Salzen, z. B. CaF_2. Die günstige Wirkung des CaF_2-Zusatzes auf die Metallausbeute liegt vor allem in der Erniedrigung des Smp., der Erhöhung der Dichte und der Vermehrung der Leitfähigkeit des Schmelzflusses. Insofern erscheint das CaF_2 lediglich als Vertreter einer Reihe von Ca-Verbb., welche alle diese gleiche verbessernde Wirkung auf die Beschaffenheit der $CaCl_2$-Schmelze haben können. *Bsch.*

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Berlin. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Erdalkalimetallen, namentlich von Calcium auf feuerflüssigem Wege in kompakter, insbesondere Stangenform. [D. R.-P. Nr. 155433][2]. — Handelt es sich beispielsweise um die Herstellung von *Calcium*, so wird $CaCl_2$ oder ein anderes geeignetes Ca-Salz entwässert und geschmolzen und die schmelzflüssige Masse in ein Elektrolysiergefäß gegossen. Die Kathode wird mit Vorteil an ihrem unteren Ende wagerecht gestellt und taucht dann nur mit dieser ebenen Fläche in das Schmelzniveau (Berührungselektrode). Die Größe der wirksamen Kathodenfläche ergibt sich aus der bekannten Stromdichte. Kurze Zeit nach Stromschluß entsteht an der Berührungskathode ein Tropfen geschmolzenen Ca. Man entfernt in dem Augenblicke langsam und gleichmäßig die Kathode von der Oberfläche der Schmelze, wobei sich das gebildete Ca als metallische Säule nachzieht. Diese Bewegung kann mit der Hand oder selbsttätig erfolgen. Um das erste Anhaften des Metalles und das Erstarren desselben an der Kathode zu erleichtern, ist es vorteilhaft, die Temp. an der wirksamen Kathodenfläche nicht zu hoch steigen zu lassen. Sobald das erste Ca-Metall in Form eines an der Kathode erstarrten Säulchens gebildet ist, übernimmt dasselbe die Rolle dieser Elektrode; der zu Beginn des Prozesses hierzu dienende Leiter besorgt nunmehr nur die Stromzuführung und die mechanische Befestigung der gebildeten Calciumelektrode. *Bsch.*

Rathenau. Über Calciumdarstellung[3]. — Vf. bespricht kurz die Geschichte der Calciumdarst. und beschreibt dann sein gemeinschaftlich mit Suter und Redlich ausgearbeitetes Verfahren. Die Elektrode berührt zunächst den Fluß nur an der Oberfläche. Setzt sich eine kleine Lage von Ca an, so zieht man die Elektrode etwas hoch. Die Lage von Ca tritt nun an die Stelle der Berührungselektrode, und unter der Elektrode entsteht so eine Stange von Calcium. Ca ist ein gutes Reduktionsmittel, das keine alkalischen Laugen hinterläßt. In der Diskussion spricht van 't Hoff über das Verfahren von Poulenc zur Darst. von Legierungen von Al und Ca, Muthmann über einen Vor-

[1]) Patentbl. 25, 1612; vgl. auch JB. f. 1903, S. 525. — [2]) Patentbl. 25, 1708. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 508—509.

lesungsversuch zur Darst. von Ca. Nach der näher beschriebenen Arbeitsweise kann man an einem Vormittage 500 g Ca gewinnen. Als Elektrolyt wird ein Gemenge von $^2/_3$ $CaCl_2$ und $^1/_3$ CaF_2 verwendet; man arbeitet mit einem Strome von 80 Amp. und 15 bis 20 Volt in einem kupfernen Öfchen von 150 bis 500 ccm Inhalt und Verwendung eines Eisenstiftes als Kathode. *Dz.*

K. Arndt. Über das metallische Calcium. (I. Mitteilung[1]). — Das Ca ist, wie bekannt, dehnbar, es läßt sich hämmern und meißeln wie Messing, wird dabei leicht brüchig. Mit W. reagiert es träge, rasch bei Zusatz von wenig HCl. Das von dem Bitterfelder Ca entwickelte Gas war reiner H. Als Verunreinigungen enthielt dasselbe 0,2 Proz. Si und 0,3 Proz. Al. Kleine Hohlräume enthalten öfter Oxyd und Chlorid. D. 1,54, wird durch starkes Hämmern nicht verändert; durch Umschmelzen unter KCl stieg die D. auf 1,56, gleichzeitig der Gehalt an Si auf 0,6 Proz. Reines destilliertes Ca zeigte die D. 1,52. Der Smp. wurde im Mittel zu 800° gefunden. Schon unterhalb des Smp. beginnt das Ca im Vakuum zu *verdampfen* und scheidet sich an den kühleren Stellen in schönen Kristallen ab. Durch Dest. im hohen Vakuum kann man das Ca von den Verunreinigungen befreien. Der Dampf des Ca reagiert sehr energisch mit den Resten von Luft, die noch im Rohr vorhanden sind. Mit Hilfe kleinster Mengen Ca kann man einen App. bis zum Vakuum der Röntgenröhren und noch weiter auspumpen. *Dz.*

E. Rupp und A. Bergdolt. Über eine titrimetrische Bestimmung der Erdalkalimetalle[2]). — Das Verfahren beruht auf der Unlöslichkeit bzw. Schwerlöslichkeit der Erdalkalioxalate und der Rücktitration der überschüssigen Oxalsäure durch $KMnO_4$. Man verwendet eine 3,5 %ige Ammoniumoxalatlsg. oder $^1/_1$ n-Oxalsäurelsg. Die $^1/_{10}$ n-Permanganatlsg. wird auf die Oxalatlsg. eingestellt in gleicher Weise, wie dies bei der Resttitration im Filtrat der Fällungsgemische geschieht; den Titrationsproben setzt man 2 g gepulvertes Manganosulfat zu. *Bestimmung von Calcium.* Man versetzt mit 1 bis 2 g NH_4Cl, erhitzt zum Sieden, setzt überschüssiges NH_3 und ein bekanntes Vol. Ammoniumoxalatlsg. zu, erhitzt noch 3 Min., füllt nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Vol. auf und bestimmt in 50 bis 100 ccm Filtrat den Oxalatüberschuß. Bei der *Bestimmung von Strontium* muß ein größerer Oxalatüberschuß verwendet werden. Die Reaktionsfl. muß vor der Ergänzung des Vol. mindestens 1 Std. lang in kaltem W. stehen; bei der *Bestimmung von Baryum* währt die Abkühlungszeit 24 Std. Die Summenbestimmung von *Ca und Sr* bzw. *Ca und Ba* erfolgt in gleicher Weise wie die Bestimmung der einzelnen Erden. Zur Bestimmung von Ca in Ggw. von Ba-Salzen fällt man mit Na_2SO_4-Lsg., erhitzt zum Sieden, setzt eine bestimmte Menge Oxalatlsg. zu, erwärmt $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbade, läßt 1 Std. erkalten, ergänzt auf das Vol., filtriert und titriert mit $KMnO_4$; aus der Differenz ergibt sich das Ba. Dasselbe läßt sich auch neben Ca-Salzen nach der Chromatresttitrationsmethode durchführen. *Bestimmung von Sr und Ba*: Man bestimmt die Summe, wie angegeben, Ba nach der Chromatmethode unter Zusatz von Essigsäure. *Bestimmung von Ca, Sr und Ba*: Die Summe wird, wie üblich, bestimmt, Ba nach der Chromatmethode. —

[1]) Ber. 37, 4733—4738. — [2]) Arch. Pharm. 242, 450—462.

Mg wirkt bei der titrimetrischen Bestimmung der alkalischen Erden nicht störend. *Dz.*

Engelbert Kettler. Gewichtsanalytische Bestimmung des Calciums [1]). — Hat man bei der Bestimmung des *Calciums* nur Spiritusbrenner und kein Gebläse zur Verfügung, so wird das in essigsaurer Lsg. gefällte Calciumoxalat filtriert, ausgewaschen, getrocknet und mit dem Filter im Platintiegel verascht. Der Rückstand wird in verd. HCl gelöst, die erhaltene Lsg. konz., mit verd. H_2SO_4 in geringem Überschusse versetzt, das vierfache Vol. absoluten A. zugefügt und 10 Std. stehen gelassen. Der Niederschlag wird durch Dekantation mit absolutem A. gewaschen, filtriert, getrocknet und im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel längere Zeit bei dunkler Rotglut erhitzt. Die Asche des für sich auf dem Tiegeldeckel veraschten Filters wird zu der Hauptmenge hinzugefügt, nochmals geglüht und gewogen. *Dz.*

Osw. Brück. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums [2]). — Die von Kettler (vorstehendes Referat) vorgeschlagene Umwandlung des gefällten und geglühten *Calciumoxalats* in Sulfat ist nach Vf. überflüssig und zeitraubend, da man den Rückstand mittels Ammoniumcarbonat in $CaCO_3$ überführen kann und diese Methode bei Ersparnis an Zeit die genauesten Resultate liefert. *Dz.*

Engelbert Kettler. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums [3]). — Gegenüber Brück (vorstehendes Referat) bemerkt Vf., daß man das $CaSO_4$ sorglos bei dunkler Rotglut glühen darf, ohne eine Zers. zu befürchten, während die Überführung des Oxalats in Carbonat mit großer Vorsicht durchgeführt werden muß, wodurch diese Methode umständlicher und langwieriger als die vom Vf. empfohlene wird. *Dz.*

Alfred N. Clark. Die Umwandlung von Calciumoxalat in das Sulfat [4]). — Bei der Umwandlung von *Calciumoxalat* in $CaSO_4$ durch direktes Erhitzen mit H_2SO_4 im Pt-Tiegel können leicht Verluste durch Verspritzen entstehen. Vf. vermeidet dieselben, indem er den Pt-Tiegel in einen $^1/_2$ Zoll im Durchmesser größeren Porzellantiegel bringt, der mit Gips oder Asbestpulver gefüllt ist, in der Weise, daß die Tiegelböden etwa $^1/_4$ Zoll voneinander entfernt sind. Man erhitzt nun bei lose bedecktem Pt-Tiegel den Porzellantiegel mit der vollen Bunsenflamme, wodurch der obere Teil des Pt-Tiegels zuerst erhitzt wird und die überschüssige H_2SO_4 ohne Spritzen verdampft. *Dz.*

A. W. B. Die Bestimmung des Kalks [5]). — Bei der üblichen Fällung des *Kalks* in schwach ammoniakalischer Lsg. mit Ammoniumoxalat (bei Ggw. von NH_4Cl) und Überführung des Niederschlages in $CaSO_4$ ist der Glührückstand mitunter von rötlicher Farbe. Es rührt dies von einem Mangangehalte des Ammoniumoxalats, einem Eisengehalte des NH_4Cl her. Zur vollständigen Fällung benötigt man einen nur geringen Überschuß des Fällungsmittels. Bei Abwesenheit von Ammoniumsalzen filtriert der Niederschlag schlecht. Bei Ggw. von 20 bis 30 g Alkalichlorid waren die Resultate 1 bis 3 Proz. zu hoch, bei wiederholter Fällung wurde das richtige Resultat erhalten. Ferner wird der Einfluß

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 685—686. — [2]) Daselbst, S. 953—954. — [3]) Daselbst, S. 1488—1489. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 110—111. — [5]) Chem. News **90**, 248—249.

von in der Lsg. vorhandenem Zn, Ba, Pb, Ni, Co, Cu, Al, U, As, Mo, Fe, Calciumphosphat, Mn, Cr, Mg bei der Fällung besprochen. *Dz.*

K. K. Järvinen. Über die Bestimmung und Trennung von Calciumoxyd bei Gegenwart von Phosphorsäure [1]). — Bei der Analyse von *Calciumphosphat* bildet die lösende Wirkung der Ammoniumsalze und besonders der Essigsäure eine Fehlerquelle. Gute Resultate erhält man nach folgender Arbeitsweise: Zu der von Ammoniumsalzen möglichst freien Lsg. setzt man so viel NH_3, daß das Calciumphosphat eben beginnt auszufallen, und löst die Fällung wieder in einem Tropfen HCl. Die Lsg. läßt man siedend in eine Mischung von Ammoniumoxalat und Oxalsäure einfließen und macht mit 1%igem NH_3 durch tropfenweisen Zusatz eben alkalisch. *Dz.*

L. Legler. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Calciums [2]). — Für die Ca-Bestimmungen in Wasserproben fällt Vf. in NH_3-haltiger Fl. das Ca als Oxalat, dasselbe wird dann gewaschen, getrocknet und und schwach geglüht. Den Glührückstand löst Vf. in HCl, verjagt den HCl-Überschuß auf dem Wasserbade und titriert das Cl im Rückstande mit $AgNO_3$. Es entspricht dann 1 mg Cl = 0,778 mg CaO = 0,563 mg Ca. Bei größerem Rückstande wird vorsichtshalber zweimal mit HCl abgedampft. *Tr.*

Carl Stolberg. Über die Trennung des Calciums von dem Magnesium [3]). — Vf. bespricht einleitend die bekannten Trennungsverfahren des *Calciums* vom *Magnesium*, von welchen die Oxalatmethode die beste ist und bei Einhaltung der folgenden Bedingungen sehr gute Resultate ergibt: 1. Anwendung stark verd. Lsgg., 2. Zugabe von genügend viel NH_4Cl, 3. Fällung mit einem großen Überschusse von Ammoniumoxalat in der Siedehitze, 4. Filtrieren nach zwölfstündigem Stehen, 5. nochmaliges Lösen des Calciumoxalates in HCl und Wiederholung der Fällung nach gleicher Methode. Das Verfahren hat den Nachteil, daß man sehr lange Zeit braucht, ehe das Calciumoxalat weiter verarbeitet werden kann. Rascher gelingt die Trennung nach einer neuen, vom Vf. ausgearbeiteten Methode. Die Lsg. des Ca und Mg wird in die Sulfate übergeführt, mit wenig W. und mit Methylalkohol, der mit 10 Vol.-Proz. absolutem Äthylalkohol gemischt ist, versetzt. Dieses Gemisch löst $MgSO_4$ vollständig, während $CaSO_4$ ungelöst bleibt. Man filtriert, wäscht mit einer Lsg. von 5 Vol. absolutem A. in 95 Vol. Methylalkohol, trocknet bei 105°, verascht das Filter für sich, raucht mit H_2SO_4 ab und glüht bis zur Gewichtskonstanz. Das Filtrat wird mit W. verd., bis zur Verjagung des A. auf dem Wasserbade erhitzt und entweder wie bei der Oxalatmethode weiter behandelt oder durch Bestimmung der darin enthaltenen H_2SO_4 (als $BaSO_4$) aus der Menge derselben MgO berechnet. Die Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten. *Dz.*

Nicholas Knight. Über die Abscheidung von Magnesiumoxalat gemeinsam mit Calciumoxalat [4]). — Bei der Bestimmung des *Kalks* als Oxalat in Dolomiten und anderen magnesiahaltigen Substanzen enthält

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 559—561. — [2]) Pharm. Centr.-H. **45**, 567. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 741—744, 769—771. Aus den hinterlassenen Notizen des Vf. mitgeteilt von A. Gutbier. — [4]) Chem. News **89**, 146—147.

der Niederschlag 0,11 bis 0,80 Proz. MgO. Es empfiehlt sich, den Oxalatniederschlag immer in HCl zu lösen und mit NH_3 nochmals zu fällen. *Dz.*

T. Katayama. Über die Bestimmung des assimilierbaren Gehalts des Bodens an Kalk und Magnesia [1]). — Man siebt von der Probe die Teilchen, die einen kleineren Durchmesser als 0,25 mm besitzen, und behandelt 25 g der Feinerde 50 Min. lang mit 50 ccm siedender 10%iger HCl, fügt 200 ccm W. zu, kocht noch 10 Min., läßt 15 Std. stehen und filtriert. Bei Vegetationsversuchen auf 2 Böden hat Vf. gefunden, daß bei Verwendung von Allium cepa als Versuchspflanze die höchsten Erträge erhalten wurden, wenn das Verhältnis von CaO : MgO (in assimilierbarer Form) im Boden wie 2 : 1 war. Das Verhältnis an aufnehmbarem CaO und MgO wurde durch Zugabe von $CaCO_3$ bzw. $MgCO_3$ entsprechend den Sandkulturen geändert. Vegetationsversuche mit Erbsen und Hafer auf denselben Böden zeigten, daß bei beiden Böden das gleiche Verhältnis von CaO : MgO sich als günstigstes erwies, bei Erbsen 3 : 1, bei Hafer 1 bis 2 : 1. *Dz.*

The Hydraulic Brick and Stone Co., Liverpool. Verfahren zum Löschen von Kalk mit Dampf durch Fallenlassen in einem Turme. [D. R.-P. Nr. 151948] [2]). — Der *Kalk* wird in fein verteiltem Zustande ganz allmählich auf geneigten, in bekannter Weise übereinander angeordneten Flächen nach abwärts geführt, so daß der entgegenströmende Dampf genügend Zeit hat, den Kalk völlig zu löschen. *Bsch.*

M. Gary. Normalkalk [3]). — Nach den Beschlüssen des Ausschusses des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik soll „*Normalkalk*“ ein möglichst reiner Fettkalk mit mindestens 95 Proz. CaO und höchstens 1 Proz. MgO sein. Verschiedene reine Kalksteinsorten wurden untersucht und als Normalkalk ein Kalk der Vereinigten Harzer Kalk-Industrie zu Elbingerode im Harz gewählt. *Dz.*

E. Leduc. Eine einfache Schnellmethode zur Unterscheidung von fettem und hydraulischem Ätzkalk [4]). — Das Verfahren soll hauptsächlich zur Unterscheidung beider Kalksorten bei der Zollabfertigung dienen. 1 g Substanz wird mit 2 bis 3 ccm einer 10%igen Zuckerlsg. verrieben, in ein 100 ccm-Kölbchen gebracht, mit W. zur Marke aufgefüllt, 1/4 Std. geschüttelt und durch ein Faltenfilter filtriert. 25 ccm des Filtrats versetzt man mit 40 ccm einer verd. H_2SO_4 (4,373 g H_2SO_4 im Liter) und einigen Tropfen Lackmustinktur. Bleibt die Fl. nach dem Schütteln rot, so liegt ein hydraulischer Kalk vor. Vf. gibt einen Schüttelcylinder mit zwei Marken an, der zur bequemen Durchführung des Verfahrens sich eignet. *Dz.*

E. Leduc, Paris. Über ein einfaches und schnelles Verfahren, einen fetten von einem hydraulischen Kalk zu unterscheiden [5]). — Das Verfahren beruht auf der Annahme, daß bei *hydraulischen Kalken* weniger als 40 Proz. durch Zuckerlsg. ausziehbarer CaO vorhanden ist, und die Methode soll hauptsächlich zur Unterscheidung beider Kalksorten bei

---

[1]) Bull. of the College of Agric. Tokyo 6, 103—124; Ref. Chem. Centr. 75, II, 258. — [2]) Patentbl. 25, 1153. — [3]) Mitt. Techn. Vers.-A. Berlin 21, 188—196; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1302. — [4]) Ann. Chim. anal. appliq. 8, 411—412; Ref. Chem. Centr. 75, I, 52. — [5]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 703—706.

der Zollabfertigung dienen. Man verreibt bei der Untersuchung 1 g Substanz mit 2 bis 3 ccm einer 10 %igen Zuckerlsg., spült in ein Kölbchen von 100 ccm, füllt mit H_2O bis zur Marke auf, schüttelt $^1/_4$ Std. und filtriert durch ein Faltenfilter. 25 ccm des Filtrats werden mit 40 ccm einer H_2SO_4, die im Liter genau 4,373 g freie H_2SO_4 enthält, und einigen Tropfen Lackmustinktur geschüttelt. Bleibt die Fl. rot, so ist die Substanz als hydraulischer Kalk anzusehen. *Bsch.*

H. Keiser und S. W. Forder. Eine neue Methode zur Bestimmung von freiem Kalk und sogenanntem totgebrannten Kalk [1]. — Vff. bestimmen die Wassermenge, welche *Kalk*, bzw. Kalk enthaltende Verbb. in einer bestimmten Zeit aufnehmen, und ziehen hieraus Schlußfolgerungen. Diesen liegt die Tatsache zugrunde, daß basische Kalksilikate sehr langsam sich mit Wasser vereinigen, freier Kalk fast augenblicklich. Ebenso löscht totgebrannter Kalk, wenn das Wasser warm ist, verhältnismäßig schnell ab. Einige Schwierigkeiten bereiten dabei die Kalkaluminate, da diese sich ebenfalls sehr rasch hydratisieren. Immerhin können die Vff. aus ihren Versuchen schließen, daß, wenn ein Portlandcement weniger als 10 Proz. Aluminat enthält und er mehr als 3 Proz. Wasser aufnimmt, dann der Überschuß an Wasser auf den freien Kalk zurückzuführen ist. *L.*

P. Lebeau. Über die Bildung isomorpher Gemische von Kalk und Lithion [2]. — Durch Zusammenschmelzen eines Gemisches von $CaCO_3$ und Li_2CO_3 im CO_2-Strome erhält man eine klare Schmelze, welche beim Behandeln mit wenig W. in (mikroskopisch) nadelförmige Kristalle zerfällt, welche von jenen des Ca- und Li-Carbonats völlig verschieden sind. Durch einen Überschuß von W. werden dieselben zers. und konnten nicht analysiert werden. Unter der Einw. von Wärme und Vakuum zers. sich das Doppelcarbonat; die Zersetzungsspannung liegt bei gleicher Temperatur zwischen der des Lithium- und Calciumcarbonats. Nach vollständiger Zers. hinterbleibt ein in regelmäßigen Oktaëdern kristallisiertes Prod. aus isomorphen Mischungen von *Kalk und Lithion*, dessen Zus. mit der Temperatur und Erhitzungsdauer wechselt. Bei Zusatz von Wasser bleiben die Kristalle mehrere Stunden lang durchsichtig und gehen nur langsam in Hydrat über. Nach der Bildung dieser gemischten Kristalle ist für das Li_2O die cubische Form wahrscheinlich. *Dz.*

Chemische Fabrik C. A. Propfe, Hamburg. Verfahren zum Zerpulvern und Reinigen von Flußspat. [D. R.-P. Nr. 152194] [3]. — *Flußspat* wird unter Vermeidung der Schmelztemp. genügend lange erhitzt, und das durch Erhitzen erhaltene Flußspatpulver wird eventuell von den gröberen Teilen auf mechanische Weise getrennt. *Bsch.*

Ch. Fabry. Über das Spektrum des Fluorcalciums im elektrischen Lichtbogen [4]. — Die meisten Salze geben im elektrischen Lichtbogen nur das Spektrum des betreffenden Metalls. Anders verhalten sich nach den Beobachtungen des Vf. die Fluoride des Ca, Sr, Ba, welche im Lichtbogen zwischen zwei Kohlenelektroden neben dem Spektrum des Metalls ein schönes Bandenspektrum zeigen, welches den bei dieser Temperatur

---

[1] Amer. Chem. J. **31**, 153—162. — [2] Compt. rend. **138**, 1602—1604. — [3] Patentbl. **25**, 1009. — [4] Compt. rend. **138**, 1581—1584.

unvollständig dissoziierten Fluoriden dieser Metalle zugeschrieben werden muß. Die Frequenzen der Banden können durch die Gleichung $N = B - A_m^2$ ausgedrückt werden, wobei m eine ganze Zahl bedeutet. Mit steigendem m nimmt die Intensität der Linien ab. Die Linien der Gruppe B sind nach dem Violett scharf abgesetzt und verlängern sich nach dem Rot in ein rasch schwächer werdendes, kontinuierliches Spektrum. *Dz.*

E. Paternò und A. Mazzucchelli. Kolloidale Eigenschaften des Fluorcalciums[1]). — Darüber ist bereits berichtet worden[2]). *Dz.*

N. Tarugi. Über die Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks[3]). — Vf. bespricht einleitend einige Ansichten über die Bildung und Zus. des *Chlorkalks* (Balard, Fresenius, Odling, Lunge, Ditz). Nach seiner Ansicht hat die Ggw. von Sauerstoff einen besonderen Einfluß auf die Chlorierung des Kalks. CaO, das mit einer für die vollständige Hydratation genügenden Wassermenge versetzt wurde, zeigte bei längerer Berührung mit Luft ein Verhalten, welches auf die Bildung einer Peroxyverb. schließen ließ. 28 g reines und eisenfreies CaO, mit 9 g W. versetzt, gaben bei längerer Lufteinwirkung die Rkk. von Superoxyden. Daraus wird der Schluß gezogen, daß im Kalkhydrat sich eine wenn auch geringe Menge Hydrat eines Peroxyds vorfindet. Durch Einw. von Cl auf W. entsteht HCl und O; dieser wandelt eine neue Menge Kalkhydrat in Peroxydhydrat um. Es sollen die folgenden Rkk. vor sich gehen:

$$4\,Cl + 2\,H_2O = 4\,HCl + O_2,$$
$$CaO_2H_2O_2 + 2\,HCl = CaO_2Cl_2 + 2\,H_2O,$$
$$CaOH_2O + O_2 = CaO_2H_2O_2,$$
$$CaO_2H_2O_2 + 2\,HCl = CaO_2Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Nach Versuchen des Vf. reagiert Chlorkalk mit Hg nach der Gleichung $CaO_2Cl_2 + Hg = CaO_2 + HgCl_2$, auf welche Rk. Vf. ein technisches Verfahren zur Darst. von Sublimat gründet. Vf. zieht aus seinen Versuchen folgende Schlußfolgerungen: 1. Die Hypochlorite können allgemein als Chloride von Peroxyden angesehen werden. 2. Der Chlorkalk mit einem Gehalte von 44,09 Proz. Chlor entspricht der Formel $Ca(OCl)_2 . H_2O$. — [Diese Ansicht über die Konstitution des Chlorkalks steht in auffallendem Widerspruche mit zahlreichen, zum Teil längst bekannten Tatsachen bezüglich der Zus. und der Eigenschaften dieses Prod. D. Ref.]. *Dz.*

U. Roberto und F. Roncali. Neue Methode zur Analyse von technischem Chlorkalk[4]). — Die nach Ansicht der Vff. übliche (?) Methode der *Chlorkalkuntersuchung* — Zers. mit HCl bei Ggw. von KJ und Titrierung des frei gemachten Jods mit $Na_2S_2O_3$ — ist zu umständlich und ungenau (Differenzen zwischen 4 bis 5 Proz.). [*Bei richtiger Durchführung dieser zwar nicht üblichen Methode sind derartige Fehler ausgeschlossen. D. Ref.*] Die von den Vff. empfohlene Methode beruht darauf, daß das mittels Säure aus Chlorkalk frei gemachte Cl Hydrazinsulfat nach der Gleichung $N_2H_4 . H_2SO_4 + 2\,Cl_2 = N_2 + 4\,HCl + H_2SO_4$ zers. In einen 300 bis 400 ccm-Kolben bringt man 100 ccm W., 2 bis

[1]) Gazz. chim. ital. 34, I, 389—409. — [2]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 12, II, 420, 520; JB. f. 1903, S. 527. — [3]) Gazz. chim. ital. 34, II, 254—260. — [4]) L'Industria chimica 6, 93—95; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1294.

3 g Hydrazinsulfat und 30 ccm verd. H_2SO_4, verschließt mit einem Kork, durch dessen eine Öffnung ein Entw.-Rohr, durch dessen andere ein Trichterrohr geht; durch letzteres läßt man W. in den Kolben treten, bringt zum Kochen, läßt nun 100 ccm (1 g) Chlorkalklsg. zufließen und bei fortgesetztem Sieden noch 30 bis 40 ccm W. Das Vol. des aufgefangenen N wird auf 0° und 760 mm Druck reduziert und daraus der Chlorgehalt berechnet. [Dieses Verfahren ist zweifellos viel umständlicher und zeitraubender als die übliche Methode von Penot bzw. Penot-Mohr. D. Ref.] *Dz.*

S. Chlorkalk als Brandursache [1]). — Vf. berichtet über einen Fall, bei dem größere Mengen (10 kg) hermetisch verpackten *Chlorkalks* einen Brand veranlaßt hatten. Der Chlorkalk war nach dieser Katastrophe vollständig verschwunden, an seiner Stelle befand sich ein großes Brandloch im Fußboden, während sämtliche umliegenden Gegenstände mit einem aschgrauen Belag überzogen waren. Einfluß von Wärme, Licht und Luft waren hierbei vollständig ausgeschlossen. Die Verpackung bestand aus mit Kolophonium überzogenen Papierhüllen. *Tr.*

Birckenbach. Beitrag zu dem Artikel „Chlorkalk als Brandursache" [2]). — Vf. berichtet über einen Fall, bei dem ein hochprozentiger (38 Proz.) *Chlorkalk*, der in Packhülsen und Wachspapier eingepackt war, einen Brand verursachte. Es trat erst Chlorgeruch auf, dann erfolgte Aufblähung des Packstückes, und schließlich brachte eine trübrote Flamme die Umhüllung unter starker Rußentw. zur Entzündung. Vf. erklärt sich diesen Vorgang dadurch, daß etwas von dem Lack, mit dem die Packhülsen überzogen sind und der vermutlich aus Kolophonium, Terpentin usw. bereitet ist, mit dem Chlorkalk in Berührung gekommen ist und somit eine Bedingung zur Selbstentzündung gegeben war. *Tr.*

William Brothers, Beechwood, England. Verfahren zur Herstellung von bindefähigem Gips. [D. R.-P. Nr. 151462] [3]). — Natürlicher *Gips* oder $CaSO_4$ beliebiger Herkunft wird mit H_2O oder Salzlsg. über 100° erhitzt und die entwässerten Gipskristalle bei einer nicht unter 80° liegenden Temp. getrocknet. *Bsch.*

Atherton Seidell und Joseph G. Smith. Die Löslichkeit von Calciumsulfat in Lösungen von Nitraten [4]). — Es wurde die Löslichkeit von *Calciumsulfat* in Lsgg. von $NaNO_3$, KNO_3, $Mg(NO_3)_2$ und $Ca(NO_3)_2$ bei 25° untersucht. Die Resultate sind in Kurven zusammengestellt. $Ca(NO_3)_2$ erniedrigt die Löslichkeit, in $NaNO_3$ überschreitet die Löslichkeit ein Maximum. In konz. Lsgg. von KNO_3 ist mehr Ca als SO_4 gelöst, indem sich fester Syngenit, $CaK_2(SO_4)_2H_2O$, als Bodenkörper bildet. Die Löslichkeit des *Gipses* in Nitraten ist durchweg größer als in den entsprechenden Chloriden. *Dz.*

Paul Rohland. Über die Hydratation des Gipses [5]). — Zusammenstellung der Arbeiten des Vf. über die Hydratation des Stuck- und Estrichgipses. *L.*

P. Rohland. Über das Treiben des Gipsmörtels [6]). — Nach Ansicht des Vf. ist als wesentliche Ursache der Treiberscheinungen

[1]) Schweiz. Wochenschr. Chem. Pharm. 42, 361—363. — [2]) Daselbst, S. 397—398. — [3]) Patentbl. 25, 929. — [4]) J. physic. Chemistry 8, 493—499. — [5]) Tonind.-Zeit. 28, 942—944; vgl. JB. f. 1903, S. 530 ff. — [6]) Tonind.-Zeit. 28, 1297—1300.

des *Gipsmörtels* der größere Betrag des Lösungsdruckes des Dihydrates bzw. Anhydrides Salzlsgg. gegenüber, von welchen besonders die Alkalichloride und Nitrate in Betracht kommen, aufzufassen. Die Frage, ob im Boden oder im Wasser, welches mit dem Gipsmörtel auch nur in vorübergehende Berührung kommt, diese Salze in genügender Menge vorhanden sind, ist in Anbetracht der geringen Geschwindigkeit, mit welcher diese Vorgänge verlaufen, zu bejahen. *L.*

F. K. Cameron und A. Seidell. Die Einwirkung von Wasser auf die Phosphate des Calciums [1]). — Vff. studierten die Einw. des W. auf die drei *Calciumphosphate* bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen, sowie den Einfluß der in natürlichen Wässern und Düngemitteln vorhandenen Calciumsalze auf die Zers. der Calciumphosphate. *Tri-* und *Monocalciumphosphat* werden durch W. weitgehend hydrolysiert und zers. sich je nach der Menge des festen Phosphats und der Menge des vorhandenen W. Beim Monocalciumphosphat scheint ein Gleichgewichtszustand einzutreten, beim Tricalciumphosphat nicht. *Dicalciumphosphat* ist unter gewöhnlichen Bedingungen gegen W. beständig; es scheint hauptsächlich als solches in Lsg. zu gehen. Bei Ggw. von $CaSO_4$ wird die Menge der in Lsg. gehenden Phosphorsäure beim Tricalcium- und wahrscheinlich auch beim Monocalciumphosphat erhöht, beim Dicalciumphosphat herabgesetzt. $CaCO_3$ verringert die Menge der gelösten Phosphorsäure bei allen drei Phosphaten, CO_2 erhöht dieselbe beim Di- und Tricalciumphosphat, scheint aber die Einw. von W. auf Monocalciumphosphat nicht zu beeinflussen. *Dz.*

Henri Moissan. Einwirkung von Kohlenstoff auf Ätzkalk bei der Temperatur des schmelzenden Platins [2]). — Es wurde versucht, durch Einw. von Kohle auf Ätzkalk bei der Temperatur des schm. Pt *Calciumcarbid* zu erhalten. In einer Röhre aus Quarzglas wurde in einem Graphitschiffchen eine Mischung von Ätzkalk und Zuckerkohle im Verhältnis von CaC_2 mit Anwendung eines kleinen Kalkofens und eines Sauerstoff-Leuchtgasgebläses bei der Schmelztemperatur des Pt erhitzt. Bei einer Einw. von 10 Min. trat keine Rk. ein, und keine Spur von CaC_2 wurde gebildet, indem der Inhalt des Schiffchens mit W. oder HCl kein C_2H_2 entwickelte. Bei Wiederholung des Versuchs wurde beobachtet, daß die Kieselsäure schon vor ihrem Schmelzpunkte eine bemerkbare Dampftension besitzt. Bei 1200° bemerkt man an der Oberfläche des Kalks die Bildung von kleinen Nadeln eines in W. und verd. Säuren unl. Kalksilikats. Die beobachtete Erscheinung verhindert die oftmalige Benutzung der Quarzglasgefäße. Kalk wird unterhalb seines Smp. von Kohle nicht red. Kristalle von CaC_2 bleiben bei der Temperatur des schm. Pt völlig unverändert. Hingegen schmilzt ein Pt-Draht sofort, wenn er in geschmolzenes CaC_2 gebracht wird; ebenso verhält sich ein Pt-Ir-Draht. *Dz.*

Henri Moissan. Über eine neue Bildungsweise des Calciumcarbids [3]). — Metallisches *Calcium* kann sich schon bei dunkler Rotglut mit Ruß zu CaC_2 verbinden. Bei jeder Elektrolyse, bei welcher Ca in Ggw. von C bei Dunkelrotglut gebildet wird, tritt CaC_2 auf. *Elektrolyse*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1454—1463. — [2]) Compt. rend. **138**, 243—245; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1006—1008. — [3]) Compt. rend. **138**, 661—663.

von $CaCl_2$. In einem Graphittiegel, der als + -Pol dient, wurde $CaCl_2$ elektrolysiert; die negative Elektrode bildete ein Graphitstab. Bei Anwendung eines Stromes von 10 bis 15 Amp. und 120 Volt entsteht nach einer Stunde CaC_2. Hierbei entsteht bald eine feste Kruste an der Oberfläche, welche eine schützende Wirkung ausübt. Der kristallinische, innere Teil der Schmelze entwickelt mit W. H und C_2H_2. Es entsteht also neben Ca eine geringe Menge CaC_2. *Elektrolyse einer Mischung von $CaCl_2$ und CaF_2.* Dieses Gemisch leitet den Strom viel regelmäßiger; das beste Verhältnis ist $^1/_5\,CaF_2 : {}^4/_5\,CaCl_2$. Wird der Mischung eine gewisse Menge Petrolkoks zugesetzt und zeitweise umgerührt, so erhält man um die Elektrode eine Masse, welche mit W. auf 100 H 36 bis 59 C_2H_2 entwickelt. Die Ausbeuten an *Calciumcarbid* sind größer, wenn man den Strom umgekehrt durch die Mischung schickt (65 C_2H_2 auf 100 H). CaC_2 entsteht unter den angegebenen Umständen durch eine sekundäre Rk. bei etwa 650°. Die gebildete Menge an CaC_2 ist aber immer gering, so daß diese Bildungsweise nicht zur Darst. des Carbids dienen kann. *Dz.*

L. M. Bullier. Über eine neue Bildungsweise von Calciumcarbid [1]). — Anknüpfend an die Mitteilung von Moissan (siehe vorstehendes Referat) erinnert Vf. daran, daß ihm 1895 ein Verfahren patentiert worden ist, welches auf den gleichen Prinzipien beruht, nur mit der Abänderung, daß das frei werdende Chlor durch Kalk absorbiert wird. Dem schmelzenden Chlorid soll nach dem Vorschlage des Vf. Ätzkalk und Kohle in gewisser Menge zugesetzt werden. Diese Methode der Darst. von *Calciumcarbid* wurde vom Vf. noch vervollkommnet und bildet den Gegenstand eines zweiten Patentes, bei welchem die Bildungstemperatur bei Anwendung von CaF_2 herabgesetzt wird. Beide Verfahren ergaben aber keine befriedigenden Resultate. *Dz.*

Henri Moissan. Über die Elektrolyse des Chlorcalciums [2]). — Vf. bemerkt auf die Prioritätsreklamation von Bullier (siehe vorstehendes Referat), daß seine Beobachtungen von jenen Bulliers insofern abweichen, als er fand, daß neben *Calciumcarbid* sich stets metallisches Ca in größerer Menge bildet. Unter den von Bullier angegebenen Verhältnissen verläuft die Elektrolyse sehr unregelmäßig. Der untere Teil der erhaltenen Masse gab mit W. nur H mit Spuren von C_2H_2, der obere Teil lieferte ein Gasgemisch mit 30 bis 37 Proz. C_2H_2 und dem Reste H. *Dz.*

Marcel P. S. Guédras. Über die Anwendung des Calciumcarbids als Explosionsmittel bei den Sprengarbeiten [3]). — Die Explosivität eines Acetylen-Luftgemisches durch einen glühenden Körper veranlaßte den Vf., die Anwendung des *Calciumcarbids* als Explosivstoff zu untersuchen. Die Art der Anwendung des CaC_2 und des W. bei den Versuchen, sowie die Zündung werden näher beschrieben. Durch die Explosion wird das Gestein nicht fortgeschleudert, doch ist nachher das Gestein mit dem Spitzhammer leicht loszuschlagen. Das Calciumcarbid könnte daher als Sprengstoff für Kriegszwecke in Verwendung kommen. *Dz.*

---

[1]) Compt. rend. **138**, 904—905. — [2]) Daselbst, S. 1194—1196. — [3]) Daselbst **139**, 1225—1226.

Hj. Lidholm. Schwefelbestimmung im Calciumcarbid [1]). — Etwa 3 g gepulverten *Calciumcarbids* werden mit der fünffachen Menge reinem wasserfreien K-Na-Carbonat und 2 Tln. schwefelfreiem NH_4Cl vermischt und im Porzellantiegel mit kräftigem Spiritusbrenner geschmolzen, wodurch das Carbid unter C-Abscheidung zersetzt wird. Die Masse wird darauf in einen Glaskolben gebracht, der mit einem CO_2-Entwickler in Verb. steht, um die Luft aus dem App. vertreiben zu können. Mittels eines Tropftrichters läßt sich sodann W. und HCl (D. 1,19) in den Kolben zur Zers. der Sulfide einführen; der entwickelte H_2S entweicht durch ein Ableitungsrohr und wird in Volhardschen Vorlagen in Cadmiumacetatlsg. aufgenommen. Diese Lsg. wird nach völliger Absorption des H_2S mit schwefelsaurer $CuSO_4$-Lsg. versetzt, wodurch aller H_2S sich als CuS abscheidet; letzteres wird abfiltriert, geglüht und die Gewichtsmenge CuO, die mit 0,4028 multipliziert den Gesamtschwefel liefert, bestimmt. Nach dem mitgeteilten Analysenmaterial ist die Methode sehr genau. *Si.*

Hj. Lidholm. Phosphorbestimmung im Calciumcarbid [2]). — Die Methode von Gall [3]) zur Best. des Phosphors im *Calciumcarbid* durch Schmelzen mit Salpeter verläuft unvollständig und ist unbequem. Vf. verbrennt deshalb in einem besonderen App. aus W. und A. langsam entwickeltes Acetylen zusammen mit Wasserstoff und gibt nach Aufhören der Acetylenentwickelung HCl zur Lsg. des Calciumoxyds hinzu und erhitzt kurze Zeit zum Sieden. Die Phosphorverbb. verbrennen zu Phosphorsäure, welche als Magnesiumammoniumsalz gefällt wird. Der Zusatz von Säure ändert das Resultat nicht, ist nur empfehlenswert, um ein Springen des Entwickelungskolbens, welches bei der Abscheidung des Oxyds leicht eintritt, zu verhindern. Das Carbid enthält demnach nur durch W. zersetzbare Phosphide, keine anderen organischen Phosphorverbindungen. *Gr.*

Strontium. Baryum.

W. Autenrieth. Über den mikrochemischen Nachweis des Strontiums und über Strontiumchromat [4]). — *Strontiumchromat* zeichnet sich durch sein großes Kristallisationsvermögen aus; es fällt beim Zusammentreffen von Sr- und CrO_4-Ionen in neutraler wäss. Lsg. fast momentan in schön ausgebildeten Kristallen. (Baryumchromat fällt unter gleichen Bedingungen amorph oder undeutlich kristallinisch, das Ca-Salz bleibt in Lsg.) Die mikroskopischen Bilder der Kristalle sind angegeben. Strontiumchromat scheint in zwei Modifikationen zu existieren. Die in gesättigt gelb gefärbten, dickeren Prismen kristallisierende Form ist wahrscheinlich die labile, welche mit der Zeit in die in langen, hellgelben Nadeln kristallisierende stabilere Modifikation überzugehen scheint. Das Salz ist im feuchten Zustande in Essigsäure ll.; bei 120° getrocknet, wird es von dieser Säure langsam, aber vollständig gelöst. Zum Nachweis von Ba, Sr und Ca nebeneinander werden die staubtrocknen Chloride mit absolutem A. verrieben, filtriert, der Rückstand

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 558—560. — [2]) Daselbst, S. 1452—1453. — [3]) JB. f. 1903, S. 537. — [4]) Ber. 37, 3882—3887.

auf Ba geprüft. Das alkoh. Filtrat wird zur Trockne verdampft, mit 1 bis 2 ccm W. aufgenommen, ein Tröpfchen der klaren Fl. auf einen Objektträger mit einem Tropfen K_2CrO_4-Lsg. versetzt und bei 120- bis 150 facher Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet. Hellgelbe, häufig zu Büscheln vereinigte Nadeln zeigen $SrCrO_4$ an. Durch Zusatz von einem Tropfen Essigsäure tritt Lsg. ein, während etwa vorhandenes Baryumchromat ungelöst bleibt. Bei Ggw. von viel Ca führt man erst die Trennung mittels absolutem A. durch und untersucht den im A. l. Teil mit K_2CrO_4 auf Sr. — In einem Nachtrage weist Vf. die Prioritätsansprüche von Otto Mayer[1]) betreffs der Darst. von kristallisiertem Silberdichromat zurück. *Dz.*

F. Gaertner, Uelzen. Verfahren zur Gewinnung von Strontiumcarbonat aus Strontianrückständen. [D. R.-P. Nr. 150543][2]). — Die Sr-Rückstände werden mit $MgCl_2$ zusammen geglüht, wobei $SrCl_2$ und Magnesiumverbb. und aus diesen schließlich MgO entstehen. Das $SrCl_2$ wird ausgelaugt, und es hinterbleiben MgO und Verunreinigungen. Um MgO nutzbar zu machen, wird folgender Weg eingeschlagen: 1. Man leitet CO_2 in die Magnesiamischung; das entstehende Magnesiumbicarbonat wird mit der erhaltenen $SrCl_2$-Lsg. umgesetzt. Das gebildete *Strontiumcarbonat* wird von der $MgCl_2$-Lsg. abfiltriert. Letztere kann von neuem verwendet werden. 2. Man leitet in die mit $CaCl_2$ versetzte MgO-Mischung CO_2 ein; es bilden sich in alkal. Lsg. $MgCl_2$ und $CaCO_3$. Das erstere wird nach dem Abfiltrieren des $CaCO_3$ mit CaO versetzt, wobei sich MgO und $CaCl_2$ bilden. Das $CaCl_2$ wird wieder für die Auslaugung der MgO-Mischung verwendet (s. o.). Das MgO wird mit der anfangs erhaltenen $SrCl_2$-Lsg. vereinigt, und in die Mischung CO_2 eingeleitet; dabei bildet sich $SrCO_3$ und $MgCl_2$. Das letztere wird wieder in angegebener Weise zum Aufschließen neuer Mengen von Sr-Rückständen benutzt. Das Verfahren stellt also einen vollständigen Kreisprozeß dar. *Bsch.*

C. Reichard. Über die Reaktionen des Baryumsuperoxydes gegen Titanschwefelsäure. Eine analytische Studie über den Nachweis der Superoxyde[3]). — Durch Zusatz von H_2O_2 zu einer Lsg. von Titansäure in konz. H_2SO_4 erhält man eine intensive Gelbfärbung. Zusatz von HCl, HNO_3, Oxalsäure, Weinsäure ist ohne Einfluß auf die Farbe. Die Färbung tritt auch bei Zusatz der *Superoxyde* des Ba, Ca, Na, K ein, nicht aber mit PbO_2, MnO_2, Ni_2O_3, Co_2O_3. Die Gelbfärbung verschwindet durch Lauge oder NH_3 und tritt mit Säure wieder auf. Die gelbe Farbe verblaßt allmählich bei Zusatz von KCN, wobei wahrscheinlich aus H_2O_2 Oxamid entsteht. Durch Ferrocyankalium wird die Farbe tiefgelb mit bräunlicher Farbentönung; in wenigen Minuten trübt sich die Fl., wird dunkelgrün unter Abscheidung eines gleichgefärbten Niederschlages. Mit rotem Blutlaugensalz wird die Farbe dunkelbräunlich, ohne daß ein Niederschlag auftritt. Kaliumjodat ist ohne Einw.; mit Zn und H_2SO_4 wird die Lsg. farblos, dann allmählich hellblau. *Dz.*

---

[1]) Ber. **36**, 1740; JB. f. 1903, S. 618. — [2]) Patentbl. **25**, 717. — [3]) Chemikerzeit. **28**, 16—18.

G. Schreiber, Gerstungen. Verfahren zur Darstellung von Barytsalzen. [D. R.-P. Nr. 154498][1]). — *Barytsalze* werden erhalten, wenn man hochkonz. $Ba(SH)_2$-Laugen mit den Nitraten oder Chloriden der Alkalimetalle, des NH_3 oder Ca umsetzt. Man verfährt etwa in der Weise, daß man eine Lsg. von $Ba(SH)_2$, welche aus BaS-Lauge durch Einleiten von H_2S oder CO_2 erhalten wird, im Vakuum konzentriert und in der Kälte mit einer dem vorhandenen Sulfhydrat entsprechenden Menge $NaNO_3$, in wenig W. gelöst, versetzt. Der auskristallisierte Barytsalpeter wird abgenutscht, gewaschen und aus W. umkristallisiert. *Bsch.*

Ed. Defacqz. Über die Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle[2]). — *Baryumfluochlorid*, $BaF_2 . BaCl_2$, wurde durch zweistündiges Erhitzen von 10 Tln. MnF_2, 40 Tln. $BaCl_2$ auf 1000°, Auslaugen mit kaltem W. und 95 %igem A. in gut kristallisierten, farblosen, durchscheinenden Blättchen erhalten. $D.^{18}$ 4,51, beständig gegen kalten oder warmen A., wird durch kaltes W. langsam zers., rasch durch sd. W., wobei man schon nach kurzer Einw. amorphes BaF_2 erhält. Verd. Essigsäure, HCl, HNO_3 zers. es in gleicher Weise, konz. HCl, HNO_3 lösen es auf, H_2SO_4 bildet $BaSO_4$ unter Entw. von HF und HCl. Von schm. $MnCl_2$ wird es nicht angegriffen, $BaCl_2$ zers. es unter Bildung von BaF_2. Das *Baryumfluobromid*, $BaF_2 . BaBr_2$ hat D. 4,96, das *Baryumfluojodid*, $BaF_2 . BaJ_2$, D. 5,21; ihre Eigenschaften sind ähnlich jenen des Fluochlorids, nur werden sie durch W. leichter zers. Erhitzt man MnF_2 mit einem großen Überschusse der Erdalkalichloride, -bromide, -jodide, so entstehen die Erdalkalifluoride. Die Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide entstehen, wenn man das Mengenverhältnis gemäß folgender Gleichung anwendet: $MnF_2 + 2 XY_2 = XF_2, XY_2 + MnY_2$. — X = Ba, Sr, Ca, Y = Cl, Br. J. *Dz.*

E. Defacqz. Beitrag zur Kenntnis der Fluoride, Fluochloride, Fluobromide und Fluojodide der Erdalkalimetalle[3]). — Der wesentliche Inhalt dieser Arbeit ist bereits im vorstehenden Referate besprochen. *Fluorbaryum* konnte nicht kristallisiert erhalten werden; *Fluorstrontium* wurde in Oktaëdern erhalten bei der Einw. von MnF_2 auf SrJ_2. *Calciumfluochlorid*, $CaF_2 . CaCl_2$, D. 3,07; *Strontiumfluochlorid*, $SrF_2 . SrCl_2$, D. 4,18; *Calciumfluobromid*, $CaF_2 . CaBr_2$, D. 3,15, gut kristallisiert, ebenso das *Strontiumfluobromid*, $SrF_2 . SrBr_2$, D. 4,06. *Calciumfluojodid*, $CaF_2 . CaJ_2$, dessen Darst. sehr schwierig ist; *Strontiumfluojodid*, $SrF_2 . SrJ_2$, $D.^{18}$ 4,5. *Dz.*

Norman C. Thorne. Die Ausfällung von Baryumbromid durch Bromwasserstoffsäure[4]). — Zunächst wird die Darst. der verwendeten HBr und des $BaBr_2$ beschrieben. *Baryumbromid* kann aus seiner gesättigten Lsg. durch eine Mischung von HBr und Ä., die noch mit gasförmigem HBr gesättigt wird, quantitativ ausgefällt werden. Schwierigkeiten macht die Trocknung des $BaBr_2$ bis zum konstanten Gewicht. Man setzt NH_4Br zu, um die Bildung von Oxybromid zu vermeiden, und erhitzt auf 250°. Auch $BaCl_2$ wird durch HBr und Ä. gefällt; wird HBr + HCl zugesetzt, so fällt ein Gemisch von $BaCl_2$ und $BaBr_2$.

---

[1]) Patentbl. **25**, 1439. — [2]) Compt. rend. **138**, 197—200. — [3]) Ann. chim. phys. [8] **1**, 337—362. — [4]) Sill. Amer. J. **18**, 441—444.

Man kann Ba als Bromid von Ca- und Mg-Salzen trennen und bestimmen. *Dz.*

Paul Rohland. Über einen Erhärtungsvorgang des Baryumsulfats. [Vorläufige Mitteilung.] [1]). — Die Nichtanwendbarkeit der Gibbsschen Phasenregel auf das *Baryumsulfat* und seine Wasserunlöslichkeit lassen im Hinblick auf die Ursachen eines Hydratations- und Erhärtungsvorganges deutlich die Unmöglichkeit erkennen, es zu einer Hydratations- und Erhärtungsrk. zu zwingen. Die Wasserunlöslichkeit ist durch eine neuerliche Untersuchung von J. Fraps [2]) wenigstens teilweise gehoben worden. Die Untersuchungen desselben ergaben die Löslichkeit von $BaSO_4$ in Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Magnesiumchlorid; sie ist am größten in 10%iger Lsg. von $AlCl_3$, kleiner in Lsgg. von $FeCl_3$, am kleinsten in solchen von $MgCl_2$. Die Löslichkeitsverhältnisse des $BaSO_4$ scheinen denen des $CaSO_4$ in Lsgg. von NaCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$, $MgCl_2$, NH_4Cl analog zu sein, bei welchen unterhalb 37,5° die Löslichkeitskurven, welche die Beziehungen zwischen der gelösten Menge Gips und der Konz. der Lsg. von NaCl usw. ausdrücken, ein Maximum aufweisen. Beim $BaSO_4$ braucht aber keine komplexe Ionenbildung angenommen zu werden. Wird fein verteilter *Schwerspat* mit 10%igen Lsgg. dieser Salze angerührt, so tritt Erhärtung ein. Es entsteht eine plastische Masse, ähnlich wie beim Kaolin. Die Wasseraufnahme, welche zur Herstellung der Plastizität notwendig war, betrug 12 bis 13 Proz., der Gehalt an einem der Salze 1,1 bis 1,4 Proz. Nach 48stündigem Trocknen an der Luft betrug unter geringfügiger Schwindung der Wasserverlust etwa 10 Proz. und nach 2½stündigem, schwachem Erhitzen bei etwa 580° 2,74 Proz. Der Gesamtverlust betrug demnach 11,64 Proz.; die Härte wurde zu 2,5 bestimmt. Als Ursache der Erhärtung ist neben der Hydrolyse von $AlCl_3$ die pyrochemische Rk.: $2\,AlCl_3 + 3\,BaSO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3\,BaCl_2$ in Betracht zu ziehen und die bei 200° beginnende Flüchtigkeit von $AlCl_3$. Bei $MgCl_2$ und $FeCl_3$ ist nur die pyrochemische Rk. zu berücksichtigen. Der Einfluß der pyrochemischen Rk. ist noch nicht sichergestellt. Der Erhärtungsvorgang findet nicht, wie beim $CaSO_4$, Romancement usw., bei gewöhnlicher, sondern bei gesteigerter Temperatur statt; er besteht im Gegensatze zu diesen Vorgängen in einer vollständigen Deshydratisierung des erhärteten Stoffes, an welche sich die Bildung einer festen Lsg. des zugesetzten Stoffes mit dem $BaSO_4$ anschließt. *Dz.*

Prafulla Chandra Ray. Die Nitrite der Alkalimetalle und alkalischen Erden und ihre Zersetzung in der Hitze [3]). — Lsgg. von *Baryum*- und *Calciumnitrit*, ebenso wie die Nitrite der Alkalimetalle können unzersetzt und ohne Gefahr der Oxydation beim Sdp. zur Trockne verdampft werden. Eine Lsg. von $Mg(NO_2)_2$ zers. sich dagegen bei 60° unter Entw. von Stickoxyd. Beim Einengen unter vermindertem Druck scheidet die Lsg. $Mg(NO_2)_2 \cdot 3\,H_2O$ aus. Dieses Salz verliert im Exsiccator 1 Mol. H_2O. Alle die beschriebenen Nitrite zeigen blaßgelbe Farbe. Beim Erhitzen von $Ba(NO_2)_2$ unter vermindertem

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 311—318. — [2]) Amer. Chem. J. **27**, 288 (1902). — [3]) Chem. News **90**, 301.

Druck auf 225 bis 300° gehen folgende Rkk. vor sich: $3\,Ba(NO_2)_2 = 2\,BaO + Ba(NO_3)_2 + 4\,NO$ und $2\,Ba(NO_2)_2 = BaO + Ba(NO_3)_2 + NO + N$; bei Temperaturen über 300° tritt folgende Rk. auf: $Ba(NO_3)_2 = BaO + 2\,NO_2 + O_2$. Die anderen Nitrite verhalten sich ähnlich. Zwischen den beiden Stufen, anfänglich überwiegend Entw. von NO und N, später von NO_2 und O, ist schwierig zu unterscheiden. Dazu kommt noch zwischendurch der Vorgang: $Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2)_2 + O_2$. Die Zers. von $Mg(NO_2)_2$ beginnt bei 60°, und bei 120° ist die erste Stufe vollendet unter Bildung von basischem Nitrat $Mg(NO_3)_2$, MgO. *Ba.*

B. N. Gottlieb. Über die Zersetzung des Baryumnitrats in der Hitze[1]). — Zu den Versuchen wurden 10 g chemisch reines *Baryumnitrat* in einem Pt-Schiffchen, das in ein Porzellanrohr gebracht wurde, verschiedenen Hitzegraden ausgesetzt. Hierbei wurde ein schwacher, trockener Luftstrom durchgeleitet, die nitrosen Gase in einem Kugelapparat absorbiert. Die besten Resultate der Zers. des Baryumnitrats und der Regeneration der darin enthaltenen HNO_3 werden erhalten, wenn man es rasch auf hohe Temperatur bringt und nicht allmählich erhitzt. Der größte Teil der HNO_3 oder nitrosen Dämpfe sollte entweichen können, bevor die Masse in Fluß geraten ist. Für die Praxis von Wichtigkeit scheint es zu sein, so viel wie möglich das Schmelzen der Masse zu verhindern. Bei den Versuchen wurden im günstigsten Falle 95,6 Proz. des angewendeten Nitrats zers., 36,8 Proz. der HNO_3 regeneriert. Bei der BaO_2-Fabrikation werden nur 12 bzw. im günstigen Falle 20 bis 30 Proz. der HNO_3 wiedergewonnen. *Dz.*

H. Cantoni und G. Goguelia. Untersuchungen über die Zersetzung der Erdalkalicarbonate durch Chlorammonium bei Gegenwart von Wasser[2]). — Vff. untersuchen die Einw. einer NH_4Cl-Lsg. auf gepulvertes *Baryumcarbonat* in der Hitze. Es tritt hierbei zuerst Umsetzung zu $BaCl_2$ und $(NH_4)_2CO_3$ ein, dann Spaltung des $(NH_4)_2CO_3$ unter CO_2-Entw. Es wird gezeigt, daß das entwickelte CO_2-Gas genau dem gelösten $BaCO_3$ entspricht. Der Nachweis wird geführt, indem die beim Sieden entwickelten Gase in geeigneten Gefäßen absorbiert werden. Es wird dann die Rk. bei wechselnden Substanzmengen und Erhitzungszeiten analytisch verfolgt. In einer zweiten Versuchsreihe werden mit wechselnden Mengen die Zeiten bestimmt, welche zur völligen Zers. des am Boden liegenden $BaCO_3$ erforderlich sind. Versuche bei 15° beweisen, daß nach 98 Tagen ein merklicher Teil der festen Erdalkalicarbonate in NH_4Cl-Lsg. zersetzt wird, Ba am meisten, dann Ca und am wenigsten Sr. Diese Zerss. sind von Bedeutung für die quantitative Analyse und erklären z. B. die Schwierigkeiten, welche in der Silikatanalyse die Trennung der Alkalien von den Erdalkalien bereitet. *Ba.*

Bor.

W. Guertler. Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß[3]). — Gegenstand der Untersuchungen ist das Verhalten von geschmolzenem *Borsäureanhydrid*

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 356. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 282—287. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 225—253.

gegen Metalloxyde. BeO, Al_2O_3, Cr_2O_3, Yb_2O_3, Er_2O_3, SiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2, MoO_2, WoO_2, UO_2, U_3O_8 waren unl. oder nur schwer l.; von weiteren Versuchen mit ihnen wurde daher abgesehen. Einige Oxyde zerfielen beim Schmelzen in niedere Oxyde und O_2, bzw. die Metalle und O_2. Nach dem Verhalten beim Auflösen in B_2O_3 lassen sich die l. Oxyde in 3 Gruppen teilen: *1. Gruppe.* Alle Mischungsverhältnisse liefern klare, homogene Schmelzen, die beim Abkühlen kristallisieren oder klare Gläser bilden. Hierher gehören: Li, K, Na, Rb, Cs, Tl, Ag. Viel B_2O_3 gibt klare Gläser, viel Oxyd Kristalle. *2. Gruppe.* Alle Mischungen von B_2O_3 mit den Oxyden liefern bei höheren Temperaturen klare Schmelzen; beim Abkühlen tritt in bestimmtem Konz.-Intervall Entmischung unter Bildung einer Emulsion ein. Es sind: Cu_2O, PbO, Bi_2O_3, Sb_3O_3, As_2O_3, TiO_2, WO_3, MoO_3, VO_3; Kristalle wurden nicht erhalten. Die Gläser waren in W. unl., wenn das Oxyd in W. unl. war. Durch Säure wurden sie leicht zersetzt. *3. Gruppe.* Bei den Oxyden dieser Gruppe sind selbst bei Temperaturen über 1400° nicht alle Mischungen existenzfähig, sondern es entstehen zwei sich übereinanderlagernde Schichten. Die äquivalenten Mischungen kristallisieren als Orthoborate aus. Die obere Schicht enthält stets mehr als 98,86 Äquivalentprozente B_2O_3. Die untere Schicht erstarrt glasig oder kristallisiert. Es gehören hierher: CaO, SrO, BaO, MgO, ZnO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO, CeO_3, La_2O_3, Ne_2O_3, Pr_2O_3, Sa_2O_3, Gd_2O_3. Von diesen geben nur Mg, Co, Ni, Zn keine kristallisierten Metaborate. Ca, Sr, Ba sind entsprechend ihrer stark basischen Natur die einzigen, bei denen die obere Schicht einen starken Oxydgehalt aufweist (0,39 bis 1,14 Proz.). Von Wichtigkeit ist, daß sich auf diese Weise von fast allen Oxyden kristallisierte Borate herstellen lassen, da die untere Schicht durch langsames Abkühlen bzw. Wiedererhitzen entglast werden kann. *Om.*

L. Grünhut. Über das Verhalten des Borax zu Kohlensäure [1]). — Im Anschluß an die Sheltonschen Versuche [2]), die den Nachweis führen, daß *Borax* unter W.-Aufnahme in verd. wäss. Lsgg. in freie BO_3H_3 und Borat zerfällt, untersucht Vf. Lsgg. von BO_3H_3, die mit wechselnden Mengen von $NaOH$ versetzt und mit CO_2 gesättigt wurden, auf ihre Leitfähigkeit. Es ergibt sich, daß die BO_3H_3 des Metaborates in Freiheit gesetzt wird und $NaHCO_3$ entsteht. In Lsgg., die außer freier CO_2 freie $B(OH)_3$ enthalten, und in denen $B(OH)_3$ das CO_2 übertrifft, entsteht nach dem Massenwirkungsgesetz wieder eine geringe Menge Metaborat. In Mineralwässern, die freies CO_2 enthalten, ist also die $B(OH)_3$ als freie Säure enthalten. *Om.*

L. Spiegel. Über anormal zusammengesetzten Borax [3]). — Ein von einer bestrenommierten Firma bezogener *Borax* von normalem Aussehen hatte, teilweise aus W. umkristallisiert, teils bis zur völligen Entfernung des Kristallwassers in einer Pt-Schale geschmolzen, bei der Titration mit p-Nitrophenol, sowie Methylorange als Indicator stets nur 0,75 der berechneten Menge $^1/_1$ n-H_2SO_4 verbraucht. Es lag in diesem $Na_2B_4O_7$ das bislang unbekannte Triborat $Na_2B_6O_{10}$ vor. Es

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 48, 569—576. — [2]) Daselbst 43, 494; JB. f. 1903, S. 552. — [3]) Chemikerzeit. 28, 750—751.

gelang auch, $Na_2B_6O_{10}$ aus wäss. Lsgg., die überschüssige BO_3H_3 neben Biborat enthielten, auskristallisieren zu lassen. Das Vorkommen des Triborats ist praktisch beachtenswert, weil es zu Fehlern von etwa 10 Proz. Veranlassung geben kann, wenn aus dem Gehalt an BO_3H_3 ein Rückschluß auf die vorhandene Menge $Na_2B_4O_7$ gemacht werden soll. *Om.*

Arthur Weinschenk[1]). Vf. verwahrt sich dagegen, daß die von L. Spiegel gezogene Schlußfolgerung der Existenz eines Natriumtriborats vom Vf. stammt. *M.*

F. Mylius und A. Meusser. Über die Bestimmung der Borsäure als Phosphat[2]). — Da der Säurecharakter bei der *Borsäure* sehr schwach ausgeprägt ist, ist sie befähigt, auch mit Säuren in Rk. zu treten. Vor allem ergibt die Verb. mit H_3PO_4 eine in W. unl., weiße, glühbeständige Substanz von der Zus. BPO_4. Lsgg. von H_3PO_4 und Borsäure fällen sich jedoch nur aus Lsg. in konz. H_2SO_4 oder Essigsäureanhydrid, und das entstehende Prod. ist als leicht aufschließbare, amorphe Modifikation schon durch W. verseifbar. Temperaturerhöhung macht sie stabiler. Außerdem halten die aus H_2SO_4 und Essigsäureanhydrid gewonnenen Niederschläge hartnäckig Lösungsmittel fest. Zur Ausführung der Analyse destilliert man die BO_3H_3 als Methylester ab und dampft mit einem Zusatz von NH_3 — zur Verseifung des Esters — und H_3PO_4 ab. Durch stundenlanges Erwärmen des Rückstandes auf 400° in einem Strom von W.-Dampf gelingt es, das *Borylphosphat*, BPO_4, rein zu erhalten. *Om.*

A. Partheil und J. A. Rose. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure durch Perforation mit Äther[3]). — Hierüber wurde bereits berichtet[4]). *Om.*

Milton F. Schaak. Methoden zur schnellen Bestimmung von Borsäure[5]). — Vf. führt einige Methoden an, um *Borsäure* schnell zu bestimmen, ohne daß die mit in Lsg. befindlichen Substanzen störend wirken. Bei Abwesenheit störender Substanzen schließt man die BO_3H_3 mit einer Normalsäure und Methylorange als Indicator auf und titriert unter Benutzung von Phenolphtaleïn mit Glycerol und NaOH. Störend wirken Al, Fe, Si. Durch Zusatz von $BaCO_3$ kann man dieselben ausfällen und abfiltrieren, ohne BO_3H_3 zu verlieren. Bestimmung der BO_3H_3 wie oben. Sodann führt das Abdestillieren der BO_3H_3 mit Methylalkohol und H_2SO_4 zu schnellen und guten Resultaten, wenn man dafür sorgt, daß das Borat in der Vorlage gleich durch W. verseift wird. CO_2 zerstört man vor dem Destillieren durch Säure; mit überdestillierte Mineralsäuren werden zuvor mit Alkali neutralisiert. *Om.*

K. Jacobi. Schnellbestimmung von Borsäure in Borax[6]). — Die gegen Methylorange neutrale, auf Zusatz einer bekannten Menge Glycerin aber gegen Phenolphtaleïn saure Lsg. wird mit NaOH titriert. Der Neutralisationspunkt entspricht der Umwandlung der *Borsäure* in ein Metaborat. Die der Rk. zugrunde liegende Gleichung ist die folgende: $Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 2Na_2B_2O_4 + H_2O$. Als Beweis sind Versuche wiedergegeben. *Om.*

---

[1]) Chemikerzeit. **28**, 802. — [2]) Ber. **37**, 397—401. — [3]) Arch. Pharm. **242**, 478—488. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 549. — [5]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 699—701. — [6]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 91—92.

M. Hönig. Rasche Bestimmung der Borsäure im Borax[1]). — Vf. weist darauf hin, daß eine von Jacobi[2]) veröffentlichte Methode zur raschen Bestimmung von *Borsäure* im $Na_2B_4O_7$ bereits von ihm und G. Spitz[3]) beschrieben wurde. *Om.*

W. Van Rijn. Einiges über die quantitative Bestimmung von Borsäure und Borax in einem Gemisch beider[4]). — Durch mehrmaliges Abrauchen mit HCl führt man den *Borax* in NaCl über. Das Cl wird titrimetrisch bestimmt und auf $Na_2B_4O_7$, bzw. bei unverwitterten Kristallen auf $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ umgerechnet. Bei angewittertem Borax bestimmt man das Kristallwasser durch Erhitzen und Auffangen desselben in $CaCl_2$-Röhren. Es ist zu berücksichtigen, daß neben dem Kristallwasser des $B_4O_7Na_2$ das Konstitutionswasser der H_3BO_3 bestimmt wird. *Om.*

G. Vogt. Bestimmung von Borsäure in Borsilikaten[5]). — Zur Bestimmung von *Borsäure* in Emails und Glasuren hat Vf. anlehnend an die Rosesche Methode folgendes Verfahren ausgearbeitet: In einer Portion bestimmt man durch Aufschließen mit Soda-Pottasche-Gemisch SiO_2; in einer zweiten entfernt man mittels HF unter Zugabe von konz. H_2SO_4 die SiO_2 und H_3BO_3. Nach dem Abrauchen der letzteren werden die Sulfate der Basen unter Zugabe von Ammoniumcarbonat schwach ausgeglüht und gewogen. In diesem Sulfatgemisch bestimmt man H_2SO_4 mittels $BaCl_2$ und rechnet auf SO_3 um. Aus der Differenz wird die Borsäure bestimmt; aus der Differenz zwischen Sulfatgemisch und SO_3-Gemisch erhält man die Basen, welche, mit SiO_2 von der angewandten Substanzmenge abgezogen, das Borsäuregewicht ergeben. Durch Kontrollanalysen hat Vf. eine hinreichend genaue Übereinstimmung dieser Resultate mit den durch direkte Borsäurebestimmung erhaltenen konstatieren können. *Bsch.*

Johannes Prescher. Borsäure in Nahrungsmitteln[6]). — Vf. hat Versuche gemacht über die praktische Verwendbarkeit verschiedener Methoden zur Bestimmung der *Borsäure* in Nahrungsmitteln. Er kommt zu dem Schluß, daß für die praktischen Bedürfnisse des Nahrungsmittelchemikers nur die Verfahren nach Joergensen (Titrieren unter Zusatz von Glycerin), Partheil (Ausäthern) und Hebebrand (kolorimetrisch mit Curcuminlsg.) in Frage kommen. Für gerichtliche Fälle hat das Partheilsche Verfahren den Vorzug, da es gestattet, die gefundene Menge BO_3H_3 rein vorzulegen. Die vom Vf. ausgearbeitete Methode der Bestimmung als BPO_4 ist nach seiner eigenen Angabe für Nahrungsmittelanalysen zu umständlich. *Om.*

Lucien Robin. Ein neuer Indicator. Seine Verwendung zum Nachweis der Borsäure im allgemeinen und besonders in Nahrungsmitteln[7]). — Durch Extrahieren von 10 g Mimosenblüten mit 200 g kochendem W. und Versetzen mit 50 ccm A. von 95° erhält man einen Indicator, der mit Säuren farblos, mit Basen goldgelb reagiert. In

[1]) Chemikerzeit. **28**, 365. — [2]) Vgl. das vorangehende Referat. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **9**, 549; JB. f. 1896, S. 2109. — [4]) Pharm. Weekblad **40**, 1013—1017; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 215. — [5]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 738—741. — [6]) Arch. Pharm. **242**, 194—210. — [7]) Compt. rend. **138**, 1046—1048; Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 336—338.

seiner Verwendbarkeit entspricht er dem Phenolphtaleïn. Zum Nachweis von Spuren von *Borsäure* dient der Indicator als Mimosenpapier. Zum Nachweis der BO_3H_3 in Salzlsgg. neutralisiert man mit Na_2CO_3, filtriert und verdampft einige ccm des Filtrats mit dem Indicator auf dem W.-Bade. Gelbfärbung des Rückstandes zeigt BO_3H_3 an; auf Zusatz von Na_2CO_3 Umschlag zu Rot. Zum Nachweis in Wein usw. dampft man einige ccm ein, nachdem man mit Na_2CO_3 neutralisiert hat, nimmt mit H_2O auf und weist die BO_3H_3 mit Reagenzpapier, wie oben, nach. Zum Nachweis der BO_3H_3 in Milch läßt man dieselbe gerinnen. Das Filtrat wird dem Wein analog behandelt. *Om.*

Alfred H. Allen und Arnold R. Tankard. Die Bestimmung von Borsäure in Äpfelwein, Früchten usw.[1]). — Zur qualitativen Prüfung der betreffenden Substanz dampft man etwa 25 g ein und verascht. Die Asche wird mit HCl angesäuert. In die Fl. wird ein Streifen Curcumapapier gehängt, dieselbe verdampft und im Trockenschrank getrocknet. Bei Ggw. von *Borsäure* wird das Curcumapapier gebräunt, beim Betupfen mit NaOH grün, purpurrot usw. — Die quantitative Bestimmung der BO_3H_3 erfolgt durch Behandeln der Substanz mit $CaCl_2$, Veraschen und Auslaugen. Das eingeengte Filtrat wird mit $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 (Methylorange als Indicator) neutralisiert und mit Glycerin und $^1/_{20}$ n-NaOH (Phenolphtaleïn) die BO_3H_3 titriert. — Aus der Asche kann man auch die BO_3H_3 mit $CH_3.OH$ und H_2SO_4 abdestillieren, das Destillat verseifen und dann BO_3H_3 mit Glycerin und $^1/_{20}$ n-NaOH titrieren. *Om.*

George F. Jaubert. Einwirkung von Borsäure auf Alkaliperoxyde und Bildung von Perboraten[2]). — Bei der Einw. von BO_3H_3 auf Na_2O_2 erhält man je nach dem Herstellungsverfahren zwei verschiedene Salze. Durch Eintragen entsprechender Mengen Na_2O_2 und BO_3H_3 in kaltes W. erhält man ein Salz $B_4O_8Na_2 + 10\,H_2O$, ein weißes, kristallinisches Pulver. Beim Umkristallisieren, schneller beim Versetzen mit einer der Hälfte des Na im $B_4O_8Na_2$ entsprechenden Menge Mineralsäure erhält man ein neues Salz, $BO_3Na + 4\,H_2O$. Vf. nennt das erstere Salz „*Perborax*", das letztere „*Perborat*". Die Lsgg. der Salze wirken wie H_2O_2-Lsgg. Die Lsgg. wirken antiseptisch. *Om.*

Henri Moissan. Reindarstellung von Borfluorid und Siliciumfluorid und einige physikalische Konstanten dieser Verbindungen[3]). — Aus einem Gemisch von 1 Tl. geschmolzenem und pulverisiertem B_2O_3, 2 Tln. SiO_2-freiem CaF_2 und konz. H_2SO_4 wurde durch Erhitzen *Borfluorid* entwickelt. Das durch Leiten über CaF_2 und Abkühlen auf — 80° gereinigte Gas wurde bei — 160° zu einem weißen Pulver verdichtet. Es hat Smp. — 127°, Sdp.$_{760}$ — 101°. Ein synthetisch dargestelltes BF_3 ergab eine farblose Fl. vom Smp. — 126° und Sdp.$_{760}$ — 99°. Die Unterschiede in den Konstanten führt Vf. auf Versuchsfehler zurück. *Siliciumfluorid* wurde nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Thénard aus SiO_2, CaF_2 und konz. H_2SO_4 in einem Gefäß aus schwer schmelzendem Glase dargestellt und durch Leiten über rotglühendes Glas von HFl, durch Abkühlen auf — 60° von anderen

---

[1]) Analyst 29, 301—302; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1480—1481. — [2]) Compt. rend. 139, 796—798. — [3]) Daselbst, S. 711—714.

Verunreinigungen befreit. Es wurde durch flüssige Luft verdichtet und zeigte folgende physikalische Konstanten. Smp. — 97°. Es verflüchtigte sich bei 760 mm Druck ohne vorherige Verflüssigung. Die kritischen Daten sind: Bei 2 atm. und — 77° erhielt man eine klare, sehr bewegliche Fl. Kritischer Druck 50 atm.; kritische Temperatur — 1,5°. Dieselben Daten ergaben sich bei synthetisch dargestelltem SiF_4. *Om.*

A. Joannis. Einwirkung von Ammoniak auf Borbromür und Phosphorchlorür [1]). — Bei der Einw. von trockenem NH_3 auf *Borbromid* von — 10° bildet sich, entgegen den Behauptungen früherer Forscher, $B_2(NH)_3$ und NH_4Br. Bei 0° tritt die Rk. $2BBr_3 + 27NH_3 = 6(NH_4Br.3NH_3) + B_2(NH)_3$ ein. Bei langsamem Erwärmen auf 20° tritt Zers. unter NH_3-Entw. ein. Während bei — 10° $B_2(NH)_3$ erhalten wurde, bildete sich bei — 78° in einem analogen Fall aus BCl_3 — $B(NH_2)_3$, das beim Steigern der Temperatur in $B_2(NH)_3$ und NH_3 zerfiel. $B_2(NH)_3$ zerfällt unter NH_3-Entw. — *Phosphorchlorür.* Bei der Einw. eines Stromes von PCl_3 auf flüssiges NH_3 von — 78° bildet sich nicht $P(NH_2)_3$, sondern ein Körper, dem Vf. infolge seines konstanten Auftretens die Formel $NH:P.NH_2$ beilegt. Beim Erwärmen auf 100° entwickelt sich 1 Mol NH_3 auf 2 Mol PCl_3, gemäß der Gleichung $2NH:P.NH_2 = NH_3 + P_2(NH)_3$. *Om.*

J. Windholz, Paris. Verfahren zur Herstellung eines borhaltigen Schleifmittels. [D. R.-P. Nr. 152 501] [2]). — Um ein aus einer innigen Mischung von *Borcarbid* bestehendes Schleifmittel zu gewinnen, wird ein Gemisch aus einer oder mehreren B-Verbb. und Al_2O_3 oder auch BeO mit Kohle im elektrischen Ofen in einem Bade mit einer das Entstehen von Borcarbid ermöglichenden Temperatur, z. B. in einem Bade von Silikat oder quarzigem Eisenerz, geschmolzen. *Bsch.*

Aluminium.

Buena Pool. Notiz über eine neue Aluminiumquelle [3]). — Die Verfasserin macht auf ein neues Aluminiumminerallager in Indien aufmerksam. Tausende von Quadratmeilen sind mit diesem Mineral (Laterit) bedeckt. Es kommt in Lagern vor, die eine Stärke von wenigen bis Hunderten von Fuß besitzen. Diese Laterite, von denen von Holland und Warth in dem Geological Magazine 4 verschiedene Klassen unterschieden werden, sind dem Bauxit verwandt und enthalten Al in hydratischer Form. Die hochgerichteten Laterite zeigen viel Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Bauxit, die tiefliegenden enthalten viel freie SiO_2 und Ton. Der Vorzug dieser Mineralien ist, daß sie wegen ihrer Reinheit als neue Al-Quelle sich zu einer industriellen Verwertung eignen dürften. *Tr.*

G. Gin in Paris. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium. [D. R.-P. Nr. 148 627] [4]). — *Aluminium* wird gewonnen durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemenges von Natrium-Fluoraluminat und Natrium-Schwefelaluminat. Dieses Gemenge wird erhalten durch die Wechselwirkung von je 2 Mol. Al_2F_6 und je 6 Mol. Na_2S.

[1]) Compt. rend. **139**, 364—366. — [2]) Patentbl. **25**, 1218. — [3]) Chem. News **90**, 232. — [4]) Patentbl. **25**, 413; vgl. auch JB. f. 1903, S. 553.

$2 Al_2F_6 + 6 Na_2S = Al_2F_6, 6 NaF + Al_2S_3, 3 Na_2S$. Das Natrium-Schwefelaluminat wird allein durch den Strom zersetzt; das hierbei freiwerdende Na_2S wirkt alsdann auf das Natrium-Fluoraluminat, so daß sich von neuem Natrium-Schwefelaluminat bildet, das wiederum vom Strome zersetzt wird usf., bis alles Al und der S ausgeschieden und das Na in Fluorid verwandelt ist: $Al_2F_6, 6 NaF + 3 Na_2S = 12 NaF + 2 Al + 3 S$. Das Gesamtergebnis läßt sich in die Formel zusammenfassen: $Al_2F_6, 6 NaF + Al_2S_3, 3 Na_2S = 12 NaF + 4 Al + 6 S$. Zur Gewinnung des erforderlichen Aluminiumfluorids wird roher Bauxit mit HF behandelt. Aus der hierbei erhaltenen Lsg. werden die aus Fe, SiO_2 und TiO_2 bestehenden Verunreinigungen durch Zusatz von Al_2O_3 ausgefällt, die dekantierte und konzentrierte Lsg. liefert einen Niederschlag von Al_2F_6. Die zur Anwendung kommende HF wird durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf das bei der Elektrolyse als Rückstand verbleibende NaF gewonnen. Die H_2SO_4 wird erhalten durch Oxydation des an der Anode freiwerdenden S. Schließlich wird das Na_2S gebildet durch Reduktion des bei der Behandlung des NaF mit H_2SO_4 erhaltenen Na_2SO_4 durch Kohle. Theoretisch sind für das Verfahren also nur C und Bauxit erforderlich. *Bsch.*

Kohn-Abrest. Das Atomgewicht des Aluminiums[1]. — Vf. löst reines *Aluminium* in verd. HCl und bestimmt den entwickelten H durch Überleiten über glühendes CuO als H_2O. Auf H = 1 bezogen, berechnet er daraus das Atomgewicht des Al zu 27,05. Bei der Überführung des Al in Al_2O_3 findet er den Wert 27,09. *Si.*

E. Kohn-Abrest. Über Aluminiumpulver und die Oxydation des Aluminiums[2]. — Das *Aluminiumpulver* wird technisch bereitet, indem man das reine Metall in der Wärme mechanisch bearbeitet. Die meisten Pulver enthalten Fettstoffe, die man ihnen mittels Ä. entziehen kann. Löst man ein solches entfettetes Pulver in HCl und fällt diese Lsg. mit NH_3, so erhält man nur 94 Proz. Al + Fe, die Differenz besteht zum größten Teil aus O. Zur Bestimmung des Al-Gehaltes in einem solchen Pulver hat Vf. 2 Wege eingeschlagen. Er löste das Pulver in HCl bei gelinder Wärme, leitete den durch einen CO_2-Strom aus dem Entwickelungsgefäße ausgetriebenen H über erhitztes CuO und sammelte das gebildete H_2O in einem Absorptionsrohr. Das zweite vom Vf. benutzte Verfahren gründet sich auf die Umsetzung zwischen Al und Ferrisulfat: $3 Fe_2(SO_4)_3 + 2 Al = Al_2(SO_4)_3 + 6 FeSO_4$. Man erhitzt zu diesem Zwecke in einem CO_2-Strome das Al-Pulver mit überschüssiger Ferrisulfatlsg., die ohne Rk. auf $KMnO_4$ ist, und bestimmt nach vollendeter Umsetzung das gebildete $FeSO_4$ mittels $KMnO_4$. Die Verunreinigungen des Al-Pulvers bestehen hauptsächlich aus Si und Fe. Ersteres ist im Pulver nur in sehr geringer Menge als unlösliches Si, zum größten Teil als SiO_2 vorhanden. Um zu sehen, ob Al beim Erhitzen sein Gew. vermehrt, indem es sich hierbei oxydiert, hat Vf. Al-Pulver längere Zeit auf 100, 175 und 400° erhitzt. Erst im letzteren Falle konnte eine Gewichtszunahme konstatiert werden. An weiteren Rkk. zeigt Vf., daß Al sich in Berührung mit Aluminiumoxyd oxydiert und daß dies besonders rasch in ammoniakalischer Lsg. geschieht. *Tr.*

---

[1] Compt. rend. **139**, 669—671. — [2] Bull. soc. chim. [3] **31**, 232—239.

M. Tomellini in Migliarina a Monte. Verfahren und Vorrichtung zum Löten von Aluminium bzw. aluminiumreichen Legierungen. [D. R.-P. Nr. 151241][1]). — Mit der Erhitzung der Lötstelle und des Lotes wird zugleich ein aus Cu oder Cu-reicher Legierung bestehendes stabförmiges Werkzeug erwärmt. Dieses gibt, während es zur Verteilung des Lotes dient, eine geringe Menge seines Materials an das Lot ab, so daß erst im Augenblicke des Verlötens die Legierung gebildet wird, durch welche die Haltbarkeit der Lötverb. bedingt ist. Zur Durchführung des Verfahrens wird das zur Speisung der Stichflamme für die Erwärmung der Lötteile und des zum Verreiben des Lotes bestimmten Werkzeuges dienende H-Gas auf seinem Wege zum Brenner durch eine kalte Flüssigkeitsschicht hindurchgeleitet, um ein Waschen des Gases und Niederschlagen von Wasserdampf aus demselben zu erzielen. *Bsch.*

Ch. Sörensen in Slagelse, Dänemark. Verfahren zum Löten von beliebigen Metallen auf Aluminium oder auch von Aluminium auf Aluminium. [D. R.-P. Nr. 152241][2]). — Der Al-Gegenstand, auf den das betreffende Metall oder das betreffende Stück Al aufgelötet werden soll, wird nach dem Reinigen mit HCl mit KCl bedeckt und dann so lange erhitzt, bis letzteres ins Schmelzen gerät, wonach dann das Al mit Sn bestrichen und auf bekannte Weise mit den anderen Metallen oder Al verlötet wird. Unter Umständen wird nicht nur das eine der miteinander zu verlötenden Metallstücke nach dem Reinigen mit HCl mit KCl und Sn behandelt, sondern beide Metallränder. *Bsch.*

Deutsche Wachwitzmetall-Akt.-Ges., Nürnberg. Verfahren zum Verbinden von Stahl- und anderen beim Erhitzen schwer oxydierenden Metallplatten mit reinem Aluminium oder mit Aluminium überzogenen sonstigen Metallblechen, Platten oder Körpern. [D. R.-P. Nr. 152042][3]). — Das aufzuplattierende Metallblech wird mit der mit Al überzogenen Seite auf die Stahlplatte gelegt und zunächst durch mäßiges Erhitzen unter geeignetem Druck mit derselben zu einem Stück verbunden. Hierauf wird das Ganze nahezu bis zum Smp. der aufzuplattierenden Metalle erhitzt und in der Hitze ausgewalzt, ohne daß bei Verwendung von Cu als Überzugsmetall an der Oberseite des Verbundmetalles durch Legierung eine Kupfer-Aluminiumbronze gebildet wird, da das Al nur als Zwischenlage zur Erreichung der Vorverb. dient. *Bsch.*

Fritz Krull. Die Verwendung von Aluminiumdraht für elektrische Leitungen[4]). — Da die Verwendung von *Aluminium* an Stelle von Cu für elektrische Fernleitungen immer mehr in Aufnahme kommt, so führt Vf. Beispiele an, wo es sich um mit Al installierte Anlagen handelt. Hieraus geht hervor, daß in Deutschland und England, außer etwa in Fabriken, die Al herstellen, solche Anlagen nicht bestehen. Der Preis hat sich für Al trotz der gesteigerten Produktion seit 1897 nicht wesentlich geändert, was auf die kostspielige Raffinerie des Metalles zurückzuführen ist. Für elektrische Leitungen stellt sich der Preis des Al ungefähr gleich dem des Cu, heute jedoch noch etwas zugunsten des Cu. Um die Widerstandsfähigkeit des Al gegen Witterungseinflüsse

[1]) Patentbl. 25, 1031. — [2]) Daselbst, S. 1255. — [3]) Daselbst, S. 1143. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1058—1060.

zu prüfen, hat Kershaw eingehende Versuche angestellt und hat Vf. diese Versuchsresultate in einer Tabelle zusammengestellt. Nach diesen Versuchen ist das in England für elektrische Leitungszwecke hergestellte und verkaufte Al, wie es in den Jahren 1899 bis 1901 sich vorfand, gegen atmosphärische Einflüsse durchaus nicht widerstandsfähig und vermag es das Cu in zufriedenstellender Weise nicht zu ersetzen. *Tr.*

B. C. Kershaw. Die Verwendung von Aluminium als elektrischer Leiter[1]). — Der stets zunehmende Verbrauch an Aluminium als elektrischer Leitungsdraht an Stelle von Cu-Draht führte Vf. dazu, an 2 Stellen in Lancashire, England, Versuche mit dem ersteren zu machen im Anschluß an frühere Untersuchungen, um die Widerstandsfähigkeit des Al-Drahtes zu erproben. Vf. hat bewiesen, daß einige der englischen Sorten von Al-Draht, die für elektrische Zwecke hergestellt waren, nicht imstande sind, den Witterungseinflüssen an der Küste von Lancashire zu widerstehen. *Bsch.*

Hector Pécheux. Über die Legierungen von Aluminium mit Wismut und Magnesium[2]). — Als Vf. in geschmolzenes Al (Smp. 650°) Bi (Smp. 260°) eintrug, erhielt er bei Anwendung von weniger als 70 Proz. Al keine homogene Legierung. Die Grenze scheint bei 70 Proz. Al zu liegen; überschreitet man diese, so gelangt man zu 4 sehr homogenen Legierungen mit 75 Proz. ($D._{20}$ 2,857), mit 85 Proz. (D. 2,79), mit 88 Proz. (D. 2,776) und 94 Proz. (D. 2,74). Diese Legierungen sind tönend, brüchig, silberweiß, besonders diejenigen mit 75 und 85 Proz. Die Smpp. liegen zwischen denen der Komponenten und nähern sich mehr demjenigen des Al. An trockener und feuchter Luft oxydieren die Legierungen sich nicht, Säuren greifen sie lebhaft an. Ein angefeilter Metallstab solcher Legierung zers. kaltes W. unter Knallgasentw., und zwar länger und lebhafter, als dies bei den Al-Sn-Legierungen der Fall ist. *Magnesium-Aluminium.* Eine solche Legierung erhält man bei einem Gehalt von wenigstens 65 Proz. Al. Das Mg muß man mittels eines Eisenstabes inmitten des Al beim Schmelzen festhalten. Dargestellt sind 5 Legierungen mit 66 Proz. ($D._{21}$ 2,244), mit 68 Proz. (D. 2,275), mit 73 Proz. (D. 2,324), mit 77 Proz. (D. 2,373) und mit 85 Proz. (D. 2,474). Dieselben sind sehr brüchig, grobkörnig, schön silberweiß, und ihre Smpp. nähern sich dem Smp. des Al. In der Hitze sind sie leichtflüssig, entflammen aber leicht bei starker Hitze. An der Luft oxydieren sie sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, Säuren greifen sie lebhaft an, auch dest. W. zersetzen sie, besonders, wenn sie durch Feilen erwärmt sind, heißes W. wird leichter zersetzt. KOH greift sie lebhaft an, H_2SO_4 wirkt auf die Legierungen mit 85,77 und 73 Proz. Al nicht ein, während H_2O_2 wieder von allen Legierungen zersetzt wird. *Tr.*

Hector Pécheux. Über die Legierungen von Aluminium mit Magnesium und Antimon[3]). — Vf. hat in einer früheren Mitteilung gezeigt, daß bei einem Mindestgehalt von 65 Proz. Al sich durch Zusammenschmelzen von Al und Mg Legierungen bereiten lassen. Boudouard hat nun gleichfalls Legierungen von den beiden Metallen dargestellt,

---

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. IV, 746—752. — [2]) Compt. rend. 138, 1501—1503. — [3]) Daselbst, S. 1606—1607.

und zwar $MgAl_4$, $MgAl$, $MgAl_2$, von denen die erste die an der Luft beständigste ist. Hierzu bemerkt Vf., daß es durch Schmelzen im Tiegel nicht möglich ist, an der Luft beständige Legierungen mit weniger als 65 Proz. Al herzustellen. *Aluminiumantimonlegierungen* sind schon von Aubel und von Guillet beschrieben. Von diesen schmilzt $SbAl$ bei 1080°, $SbAl_3$, $SbAl_4$ und $SbAl_{10}$ sind gleichfalls bekannt, und zerfällt $SbAl_{10}$ beim langen Liegen zu Staub. Vf. hat nun versucht, zu Legierungen zu kommen mit einem Smp. unter 800°, indem er die Elemente im Tiegel direkt zusammenschmolz. Auf diese Weise gelang die Darst. von 4 gut definierten Legierungen. $SbAl_{30}$ (D. 2,736), $SbAl_{35}$ (D. 2,7), $SbAl_{38}$ (D. 2,662), $SbAl_{40}$ (D. 2,598), Smpp. 760 bis 730°. Einige dieser Legierungen sind tönend, sind wenig brüchig, lassen sich schwer feilen, bei der Gießtemperatur verändern sie sich an der Luft nicht, sie sind blaugrau gefärbt, zersetzen nach dem Anfeilen kaltes W. nicht, W. von 100° wird durch $SbAl_{30}$ lebhaft zersetzt. Von konz. H_2SO_4 werden sie in der Hitze unter SO_2- und H-Entw. angegriffen, konz. HNO_3 gibt N_2O. Vf. will noch die Widerstandsfähigkeit prüfen und hält die Legierungen, da sie eine gewisse Hämmerbarkeit zeigen, für praktisch verwertbar. *Tr.*

Hector Pécheux. Thermoelektrizität von Aluminiumlegierungen [1]). — Es wurden *Aluminiumlegierungen* mit Sn, Pb, Bi, Mg, Sb und Zn studiert, indem die Legierungen in gegossenen Stäbchenformen gegen Cu gemessen wurden und die eine Lötstelle konstant auf 17,50°, die andere auf 100, 180 oder 380° gehalten wurde. Den größten thermoelektrischen Effekt ergaben bei 180° $ZnAl_6$ und $ZnAl_{10}$; auch $ZnAl_2$ liefert, besonders bei 380°, hohe Werte. *Si.*

A. Manhardt in Wien. Verfahren zur Herstellung einer Legierung aus Aluminium, Zinn, Antimon, Kupfer und Magnesium. [D. R.-P. Nr. 152784] [2]). — Der Ansatz für die *Aluminiumlegierung* wird, wie folgt, angegeben; Al = 83,333 Tle., Sn = 10,033 Tle., Sb = 0,167 Tle., P = 0,075 Tle., Cu = 6,250 Tle., Mg = 0,050 Tle., Bicarbonat = 0,050 Tle., S = 0,033 Tle. Sn, Sb, P, Cu und Mg werden zusammengeschmolzen, und darauf wird das Al nach und nach eingetragen und ebenfalls zum Schmelzen gebracht. Ist die ganze Masse geschmolzen und gut verrührt, so werden $NaHCO_3$ und S zugesetzt, und es wird noch kurze Zeit weiter erhitzt. P, S und $NaHCO_3$ bewirken hierbei die Reinigung der Legierung; die schlackenbildende Wirkung des P ist dabei die bekannte, während S, allerdings erst im letzten Stadium der Schmelze, die Schwärzung beseitigt, bzw. bewirkt, daß die vorher schwärzliche Masse helle, silberweiße Farbe annimmt. Dem $NaHCO_3$ kommt vorzugsweise eine mechanische Arbeit zu, indem es, in die heiße Schmelze gebracht, durch die Hitze rasch zersetzt wird und sein gebundenes H_2O und einen Teil der CO_2 abgibt. Letztere und der H_2O-Dampf steigen in Blasen in der Schmelze auf und sollen die Verunreinigungen der Schmelze an die Oberfläche treiben. *Bsch.*

Hector Pécheux. Über eine Eigenschaft von Zinn-Aluminium-Legierungen [3]). — Taucht man einen mit der Feile blank gemachten

[1]) Compt. rend. **139**, 1202—1204. — [2]) Patentbl. **25**, 1203. — [3]) Compt. rend. **138**, 1170—1171.

Stab einer *Zinn-Aluminium-Legierung*, der vorher in einer Gießflasche gegossen war, in kaltes W. ein, so erhält man eine 2 bis 3 Minuten anhaltende Knallgasentw. Diese Erscheinung wurde mit den 4 nicht kristallisierten Legierungen Sn_5Al, Sn_3Al, Sn_2Al und $SnAl_3$ beobachtet. Sie trat nicht ein, wenn man die Legierung vorher erhitzte, und zwar nahe auf die Temperatur, bei der auch bei dem Feilen die Legierung ihre Rk. verliert. Die Sn-Al-Legierungen scheinen, ausgenommen bei gehärteter Oberfläche, nur durch Aneinanderlagerung der Moll. der beiden Metalle gebildet zu sein. Die Berührung eines gefeilten Al-Sn-Stabes mit W. scheint dann eine Reihe kleiner thermoelektrischer Sn-Al-Elemente zu bilden, die W. zersetzen. Die durch das Reiben mit der Feile erhitzten Moll. von Sn und Al, deren spez. Wärme einen erheblichen Unterschied zeigt, geben Veranlassung zum Auftreten einer elektromotorischen Kraft, die infolge des Temperaturausgleiches bei längerer Berührung mit W. wieder aufgehoben wird. Siedendes W. wird durch einen nicht gefeilten Sn-Al-Stab zersetzt. Taucht man einen solchen gefeilten Stab in eine schwach angesäuerte $CuSO_4$-Lsg., so entwickelt sich O, und Cu setzt sich auf dem Stab ab. Ein nicht gefeilter Stab fällt Cu des Sulfates, entwickelt aber kein Gas. Ähnlich wirkt $ZnSO_4$, nur ist die O-Entw. schwächer. *Tr.*

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, Gesellsch. m. b. H. Neu-Babelsberg. Aluminium-Nickel-Titanlegierung. [D. R.-P. Nr. 154485][1]). — Die Legierungen von Al und Ni neigen erfahrungsmäßig beim Guß zur Bildung von Lunkern und Poren. Diese Übelstände sollen durch einen 2 Proz. nicht überschreitenden Zusatz von Ti zur *Aluminium-Nickel-Legierung* gehoben werden. In der Patentschrift wird dieser günstige Einfluß des Ti auf die Bildung einer Ti-Al-Verb. von der Zus. $TiAl_4$ zurückgeführt. Als besonders wertvoll haben sich beispielsweise die Legierungen Al-Ni-Ti mit einem Gehalt von 1,5 Gew.-Proz. Ti erwiesen. Besonders große Zähigkeit neben dichtem, porenfreiem Guß soll folgender Ansatz ergeben: 97,6 Gew.-Proz. Al, 2,0 Gew.-Proz. Ni und 0,4 Gew.-Proz. Ti. *Bsch.*

Watson Smith. Einwirkung verschiedener Lösungen auf Aluminium und Zink[2]). — Die Einw. von H_3PO_4, H_2SO_4, HNO_3, organischen Säuren, Ammoniak, Na_2CO_3, NaCl, Ammoniumphosphat und -arseniat, KNO_3, $NaNO_3$, von destilliertem und reinem W., von Petroleumprodd. auf *Aluminium* und *Zink* wurde studiert und daraus für die Praxis gefolgert, daß sich Al-Gefäße zur Aufbewahrung von HNO_3 speziell beim Transport besser eignen als Glas- oder Eisengefäße, daß Al anstatt Zn zu Zisternen und sonstigen Behältern zur Aufbewahrung von W. in den Haushaltungen zu verwenden ist, daß Al dagegen zu Kochgefäßen nur mit Vorsicht benutzt werden kann. *Si.*

E. Kohn-Abrest. Eine schnelle Methode zur Bestimmung des metallischen Aluminiums in Aluminiumpulver[3]). — In einem Kolben werden 0,5 g *Aluminiumpulver* mit 20 g Ferrisulfat in 50 ccm W. versetzt, ein CO_2-Strom sofort durch die Fl. geleitet und der Kolben während einer Stunde im Wasserbad gehalten. Die Rk. verläuft gemäß der

[1]) Patentbl. **25**, 1611. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 475—477. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 381—382; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1555.

Gleichung: $3 Fe_2(SO_4)_3 + 2 Al = Al_2(SO_4)_3 + 6 FeSO_4$. Nach schnellem Abkühlen gibt man 20 ccm konz. H_2SO_4 zu, füllt auf 250 ccm und titriert einen Teil mit $KMnO_4$. 1 ccm 0,1 n-$KMnO_4$ = 0,62968 mg Al. Von Verunreinigungen des Al-Pulvers wirkt nur Fe störend, bei einer Probe wurden 91,4 Proz. metallisches Al gefunden. *Si.*

A. Leclère. Methode zur Trennung von Aluminium und Eisen durch Verwendung von Ameisensäure [1]). — Vf. fällt *Aluminium* als basisches Formiat. Er benutzt eine genügend verd., etwas H_2SO_4 enthaltende Lsg. und red. Fe zunächst mittels Ammoniumhyposulfit. Fügt man Ammoniumformiat hinzu und erhitzt in Ggw. von Ammoniumhyposulfit, so bleibt Fe in seiner Oxydulform, und Al fällt allmählich als basisches, mit etwas S gemischtes Formiat aus. Nach dem Trocknen treibt man aus dem Niederschlage mit HNO_3 die HCOOH aus und glüht dann Al_2O_3. Das Fe kann aus dem Filtrat als FeS gefällt werden. *Tr.*

A. Verneuil. Über künstliche Darstellung von Rubinen durch Schmelzung [2]). — Im historischen Teil dieser Arbeit erwähnt Vf., daß die Schmelzbarkeit der *Tonerde* seit Entdeckung des Knallgasgebläses bekannt sei und daß A. Gaudin zuerst versucht habe, Korund künstlich durch Schmelzen von Al_2O_3 zu erhalten. Al_2O_3 schmilzt bei sehr hoher Temperatur, wird plötzlich flüssig wie W., verdampft und verschwindet rasch wie Campher. Friedel hat dann später nachgewiesen, daß aus Al_2O_3 bereitete Korunde alle Eigenschaften der Rubine zeigen, ausgenommen einige Gaseinschlüsse und eine geringere Dichte. Solche Kunstprodd. sind unter dem Namen Genfer Rubine bekannt und wurden als natürliche Rubine in den Handel gebracht. Die Hauptschwierigkeit besteht nun darin, ein durchsichtiges, nicht opakes Prod. zu bereiten, und sucht Vf. die Bedingungen ausfindig zu machen, bei denen man festes, durchscheinendes Al_2O_3 erhält. Vf. vergleicht diese Erscheinung mit derjenigen des W., welches durchsichtiges oder opakes Eis liefern kann. Die Gesichtspunkte, welche Vf. bei Lsg. dieses Problems für nötig hält, sind die folgenden: 1. Die Schmelze immer mit dem Teile der Flamme auszuführen, der am reichsten an H und C ist und infolgedessen die Schmelzung ermöglicht, das Sieden vermeidet und eine vollständige Reinigung herbeiführt. 2. Die Vermehrung der Masse durch übereinandergelegte Schichten zu erreichen, indem man die Reinigung an einer Reihe dünner Schichten ausführt. 3. Die Berührungsfläche des geschmolzenen Prod. auf der Unterlage möglichst klein zu halten. Mit einem besonders konstruierten App., der durch eine Anzahl von Illustrationen erläutert ist, führte Vf. seine Versuche aus. Bei diesem App. benutzt Vf. ein vertikal gerichtetes Gebläse einer Leuchtgas-Sauerstoffflamme, die Flamme wird gegen eine von unten nach oben bewegliche Unterlage, auf die das zu schmelzende Prod. zu liegen kommt, gerichtet. Diese Verschiebung der Unterlage ermöglicht es, während des Schmelzprozesses das Prod. in die geeignete Flammenzone zu bringen. Um beim Schmelzen eine Reihe dünner Schichten zu erhalten, wird von Zeit zu Zeit mit einer elektrisch betriebenen Vorrichtung eine gewisse Menge von Cr-haltigem Al_2O_3 oder natürlichem

[1]) Compt. rend. 138, 146—147. — [2]) Ann. chim. phys. [8] 3, 20—48.

Rubinpulver, die geschmolzen werden soll, auf einen kleinen Toncylinder ausgestreut. Die oberen Teile des Gebläses werden durch eine passende Vorrichtung gekühlt. Bezüglich der Farbe der Rubine erwies sich die Verwendung von Leuchtgas, welches reich an schweren Kohlenwasserstoffen ist, am zweckmäßigsten. Der O darf nicht über 5 Proz. N enthalten und wird der Druck dieses Gases mittels eines sehr empfindlichen Manometers reguliert. Zur Bereitung des Cr-haltigen Al_2O_3 fällt Vf. eine Lsg. von NH_4-Alaun und etwas Chromalaun mit NH_3, wäscht, trocknet und calciniert das Prod. bei Rotglut. Das so gewonnene Prod. enthielt 2,5 Proz. Cr_2O_3. Reines Al_2O_3 ist hierzu nötig, da sonst die Farbe der Rubine beeinflußt wird. Weiterhin beschreibt Vf. sehr ausführlich den Gang des Prozesses, der bei guter Leitung in $2^1/_2$ Stunden 2,5 bis 3 g Rubine liefert, die in chemischer Hinsicht mit den natürlichen Rubinen identisch sind; ihre Zus. ist ähnlich, und beide bieten denselben Widerstand gegen Reagenzien. Die D. = 4,01. Vorläufig gilt diese Übereinstimmung nur für die kleinen künstlichen Rubine. *Tr.*

Taurel. Zur Untersuchung der Bauxite[1]). — Die bei der Untersuchung von *Bauxiten* störende TiO_2 beseitigt Vf., indem er die von Leclère gemachte Beobachtung, daß TiO_2 mit SiO_2 gleichzeitig aus ameisensaurer Lsg. ausfällt, verwertet. Zur Bauxitanalyse werden nach Vf. 2 g des Minerals mit 8 bis 10 g eines Soda-Pottasche-Gemisches bis zum ruhigen Fluß geschmolzen. Man nimmt dann die Schmelze mit W. und 20 ccm H_2SO_4 (66°) auf, dampft bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe ein, löst in W. und filtriert von SiO_2-Flocken ab. Um Fe_2O_3 + TiO_2 zu bestimmen, verd. man das Filtrat auf 1 l, gibt 100 ccm davon langsam zu 10 ccm NH_3 + 50 ccm W., filtriert nach dem Aufkochen durch ein gehärtetes Filter, wäscht mit siedendem W. nach, löst den Niederschlag in HCl, fällt wieder mit NH_3, setzt so viel HCOOH hinzu, daß ein Überschuß von 5 ccm vorhanden ist, leitet nach Zusatz von 1 g Na_2SO_3 in die gelinde gekochte Fl. SO_2 1 Stunde lang ein. Hierdurch wird TiO_2 vollständig gefällt. Man gibt nun etwa 8- bis 10mal so viel citronensaures NH_4 hinzu, als Al_2O_3 vorhanden ist, und fällt nach dem Übersättigen mit NH_3 das Fe mit NH_4SH bei 80°. Nach dem Absitzen filtriert man, wäscht aus und glüht den Rückstand, der dann aus TiO_2 und Fe_2O_3 besteht. Will man TiO_2 für sich bestimmen, so wird das Filtrat von SiO_2 mit NH_3 neutralisiert und nach Zusatz von 10 ccm HCOOH-Überschuß die Fl. unter Einleiten von SO_2 1 Stunde gelinde gekocht. Ein anfangs trübes Filtrat wird so lange filtriert, bis die ablaufende Fl. klar ist, dann wäscht man aus, glüht und wägt TiO_2. Das auf ein bestimmtes Vol. aufgefüllte Filtrat dient zur Fällung von Al_2O_3 + Fe_2O_3, die man mit NH_4SH in Ggw. von Ammoniumcitrat ausführt. *Tr.*

Franz Russ. Über Tonerdehydrat. Die Zersetzung der Natriumaluminatlösungen[2]). — Bonsdorff hat gezeigt, daß eine Lsg. von gallertartiger *Tonerde* in KOH, in geschlossenen Gefäßen sich selbst überlassen, nach einigen Tagen kleine körnige Kristalle abgeschieden hatte, die aus alkalifreiem Tonerdehydrat bestanden und sich außer durch ihr

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 323—327; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1251—1252. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 216—230.

Aussehen auch noch durch ihr Verhalten gegen Säuren von der gewöhnlichen Modifikation des Tonerdehydrates unterschieden. Die Zus. entsprach der Formel $Al_2O_3 . 3H_2O$. Vf. hat nun die Bedingungen ermittelt, unter denen sich Natriumaluminatlsgg. unter Abscheidung kristallinischen Tonerdehydrats zersetzen. Das „kristallinische" Tonerdehydrat stellt den Endzustand einer in Umwandlung begriffenen jungen Tonerdehydratmodifikation dar. Diese sehr langsam verlaufende Umwandlung wird durch die Ggw. von OH-Ionen beschleunigt. Von der OH-Konz. ist die Umwandlungsgeschwindigkeit abhängig. Das Verhalten des Anfangs- und Endzustandes des *Tonerdehydrats* gegenüber Säuren und NaOH ist nur quantitativ verschieden. Bei einer Natriumaluminatlsg., die Al_2O_3 und Na_2O im Verhältnis 1 : 1,24 enthielt, wurde die Abhängigkeit der Zers. von der OH-Konz. qualitativ und quantitativ verfolgt. Auch wurde die Zus. der Lsgg. bestimmt, die bei konstanter Temperatur mit der durch die Zers. gebildeten Ausscheidung im Gleichgewicht stehen. Die Natur dieser Ausscheidung ist nicht sicher zu entscheiden. Nach dem Waschen mit W. besitzt sie die Zus. $Al_2O_3 . 3H_2O$. Durch die Versuchsresultate wurden die günstigsten Bedingungen näher umgrenzt, unter denen Tonerdehydrat nach dem Bayerschen Verfahren aus Natriumaluminatlsgg. gewonnen werden kann. Die von Bonsdorff gemachte Entdeckung hat durch ein Verfahren von K. J. Bayer nämlich eine hervorragende technische Bedeutung für die Gewinnung von Tonerde aus Bauxit erlangt. *Tr.*

G. Friedel. Calciumaluminat[1]). — Ein *Calciumaluminat*, $3Al_2O_3 . 4CaO, 3H_2O$, erhält man, wenn man eine Mischung von CaO (6 g) mit einer Lsg. von $AlCl_3$ (die 3 g Al enthält) in 40 bis 50 ccm W. in einem mit Pt gefütterten Stahlrohr auf 500° erhitzt. Man gewinnt es so in sternförmigen Polyedern, die aus verzwillingten rhombischen Individuen bestehen und sich in kristallographischer Hinsicht mit den entsprechenden Symmetrien des tesseralen Systems decken. *Tr.*

E. Baud. Über einige Verbindungen von Aluminiumchlorid und Aluminiumfluorid[2]). — *Aluminiumchlorid* vermag, obgleich selbst gesättigt, sich mit einer großen Anzahl von gesättigten und ungesättigten Verbb. zu vereinigen. Wird Al_2Cl_6, das über Al-Pulver in H-atm. sublimiert ist, bei gewöhnlicher Temperatur mit vollständig trockenem NH_3 behandelt, so verflüssigt sich unter starker Wärmeentw. das Chlorid, wird allmählich wieder fest, nimmt aber immer noch NH_3 auf, wird voluminöser und liefert schließlich ein sehr leichtes amorphes weißes Pulver, dessen Gew. nach 12 Stunden konstant wird. Die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 12NH_3$ ist sehr beständig und wenig hygroskopisch. Der Luft ausgesetzt, gibt sie $6NH_3$ ab, nimmt W. auf und bildet ein Gemisch von Al_2O_3 und NH_4Cl. Durch Erhitzen auf 150° werden $2NH_3$ aus $Al_2Cl_6 . 12NH_3$ abgespalten, und man kommt zu der *Verb.* $Al_2Cl_6 . 10NH_3$, die sich von der ersten Verb. im Aussehen nicht unterscheidet, bei 275° 4 weitere Moll. NH_3 abgibt und die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 6NH_3$ bildet. Zu einer *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2^1/_3NH_3$ gelangt man schließlich, wenn die Verb. mit $6NH_3$ in trockenem H im Metallbade höher erhitzt wird. Sie

[1]) Bull. soc. franç. Minéral. **26**, 121—126; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 430. — [2]) Ann. chim. phys. [8] **1**, 8—71.

schmilzt dann gegen 280°, destilliert gegen 400° und gibt eine farblose Fl., die rasch in ein weißes hartes Prod. übergeht. Eine *Verb.* $Al_2Cl_6 . 18NH_3$ wird durch Einw. von flüssigem NH_3 auf das Chlorid bei etwa — 23° erhalten. Die Bildungswärmen von den genannten Verbb. wurden bestimmt: $Al_2Cl_6 . 2^1/_3NH_3$ + 77,6 Cal.; $Al_2Cl_6 . 6NH_3$ + 167,54 Cal.; $Al_2Cl_6 . 10NH_3$ + 245,23 Cal.; $Al_2Cl_6 . 12NH_3$ + 268,23 Cal.; $Al_2Cl_6 . 18NH_3$ + 317,85 Cal. Von der Verb. $Al_2Cl_6 . 18NH_3$ hat Vf. die Dissoziationsspannungen gemessen, dieselben stimmen gut mit der Formel von Clapeyron überein. Diese Versuche sind durch eine Kurve veranschaulicht. Im Anschluß hieran behandelt Vf. die Einw. von wasserfreiem HCl auf die NH_3-Verbb. von Al_2Cl_6. Mit flüssigem H_2S bildet Al_2Cl_6 die *Verbb.* $Al_2Cl_6 . H_2S$ und $Al_2Cl_6 . 2H_2S$. Möglicherweise enthält die Lsg. von Al_2Cl_6 in flüssigem H_2S eine noch H_2S-reichere, aber sehr unbeständige Verb. Die Bildungswärme der Verb. $Al_2Cl_6 . H_2S$ ist + 9,45 Cal. Eine *Verb.* $Al_2Cl_6 . 2SO_2$ erhält man 1. aus den Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur, 2. mit flüssigem SO_2 und 3. durch Sublimation von Al_2Cl_6 im SO_2-Strome. Man erhält so eine farblose, sirupöse Masse, die gegen 80° SO_2 verliert, und beim weiteren Erhitzen auf 200° destilliert die *Verb.* $Al_2Cl_6 . SO_2$. Bildungswärme der Verb. $Al_2Cl_6 . SO_2$ + 18,33 Cal., der Verb. $Al_2Cl_6 . 2SO_2$ + 28,93 Cal. Ferner wurde die Einw. 1. von flüssigem C_2H_2, 2. von C_2H_2 bei gewöhnlicher Temperatur und 3. in der Wärme auf Al_2Cl_6 studiert. Bei sehr niederer Temperatur entsteht die *Verb.* $Al_2Cl_6 . 12C_2H_2$, in der Wärme erhält man kondensierte *Kohlenwasserstoffe*, $(C_{20}H_{15})_n$ und $(C_{10}H_{16})_n$. Die letzteren zerfallen unter der Einw. der Wärme und geben dann Fll., die den Geruch von natürlichem Steinöl haben. Um Verbb. von Al_2Cl_6 mit anderen Metallchloriden zu bereiten, wurden entsprechende Mengen der Chloride im geschlossenen Rohr im Ölbade zwischen 250 und 300° erhitzt. Nachstehend sind die dargestellten *Verbb.* mit ihren Bildungswärmen verzeichnet: *Verbb.* $Al_2Cl_6 . 2NaCl$ + 11,90 Cal.; $Al_2Cl_6 . 2KCl$ + 26,38 Cal.; $Al_2Cl_6 . 2NH_4Cl$ + 26,53 Cal.; $Al_2Cl_6 . 3NaCl$ + 15,29 Cal.; $Al_2Cl_6 . 3KCl$ + 30,53 Cal.; $Al_2Cl_6 . 6NaCl$ + 19,53 Cal.; $Al_2Cl_6 . 6KCl$ + 36,636 Cal.; $Al_2Cl_6 . 2AgCl$ + 5,01 Cal.; $Al_2Cl_6 . 1,5CaCl_2$ + 9,28 Cal.; $Al_2Cl_6 . 1,5Sr_2Cl_2$ + 8,71 Cal.; $Al_2Cl_6 . BaCl_2$ + 5,29 Cal.; $Al_2Cl_6, 1,5ZnCl_2$, $Al_2Cl_6 . 1,5BaCl_2$. Die Einw. von NH_3 auf die Doppelchloride mit den Alkalichloriden führte zu folgenden *Verbb.*: $Al_2Cl_6 . 2NaCl . 12NH_3$ + 255,87 Cal.; $Al_2Cl_6 . 2KCl . 12NH_3$ + 252,19 Cal.; $Al_2Cl_6 . 2NH_4Cl . 12NH_3$ + 252,08 Cal. Um chlorhaltige Kryolithe mit den wirklichen Kryolithen vergleichen zu können, hat Vf. dieselben sowie wasserfreies und hydratisches *Aluminiumfluorid* bereitet. Den hydratischen Kryolithen entspricht nach Vf. die Zus. $Al_2F_6 . 6NaF . 7H_2O$ bzw. $Al_2F_6 . 6KF . 7H_2O$, dem Doppelfluorid die Zus. $Al_2F_6 . 4NH_4F . 3H_2O$. Ferner werden von Al_2F_6 und den Kryolithen einige neue Eigenschaften, sowie die folgenden Bildungswärmen mitgeteilt: $(Al_2 + F_6)$ + 499 Cal.; $Al_2F_6 . 6NaF$ + 40,70 Cal.; $Al_2F_6 . 6NaF$ + 88,80 Cal.; $Al_2F_6 . 7H_2O . 6NaF$ + 19,29 Cal.; $Al_2F_6 . 7H_2O . 6KF$ + 37,62 Cal. Nach Vf. können die Oxychloride des hydratischen Al als Verbb. des Hydrats $Al_2Cl_6 . 12H_2O$ mit $Al_2(OH)_6$ betrachtet werden. Für solche Verbb. wird ein neues Darstellungsverfahren angegeben, das in fortgesetztem Erhitzen einer Chloridlsg. beruht. Die Existenz zweier isomerer Reihen und diejenige

der folgenden Prodd. wird ferner in der Arbeit gezeigt: $3(Al_2Cl_6 . 12H_2O)$, $Al_2(OH)_6$; $2(Al_2Cl_6, 12H_2O)$, $3Al_2(OH)_6$; $Al_2Cl_6 . 12H_2O$, $3Al_2(OH)_6$ und $2(Al_2Cl_6 . 12H_2O) + 5Al_2(OH)_6$. Im Verlaufe der Arbeit wurde auch die spez. Wärme von folgenden Stoffen bestimmt: Wasserfreies Al_2Cl_6 0,188; $Al_2Cl_6 . 12NH_3$ 0,400; $HF + 4{,}74H_2O$ 0,830. *Tr.*

Dimitry Dobroserdow. Das Aluminiumchlorat, seine Hydrate und der Verlauf seiner Zersetzung beim Erwärmen[1]). — Über das *Aluminiumchlorat* sind in der Literatur nur spärliche Angaben vorhanden. Berzelius[2]) soll es nach der Rk. $Al_2(SiF_6)_3 + 6KClO_3 = Al_2(ClO_3)_6 + 3K_2SiF_6$ erhalten haben, Schlumberger[3]) nach der Gleichung $Al_2(SO_4)_3 + 6KClO_3 = 3K_2SO_4 + Al_2(ClO_3)_6$. Vf. stellte es nach der Rk. dar: $3Ba(ClO_3)_2 + Al_2(SO_4)_3 = 3BaSO_4 + Al_2(ClO_3)_6$. Durch Eindunsten der Lsg. in der Kälte erhält man das Hydrat $Al(ClO_3)_3 . 9H_2O$, welches nach seiner Zus. den Salzen $Al_2(SO_4)_3 . 18H_2O$, $Al(NO_3)_3 . 18H_2O$ und $AlCl_3 . 9H_2O$ analog ist. Beim Stehen in einem warmen Raume scheidet sich das Hydrat $Al(ClO_3)_3 . 6H_2O$ ab, das ein Analogon des Salzes $AlCl_3 . 6H_2O$ ist. Beide Salze sind sehr hygroskopisch und lassen sich in wasserfreiem Zustande nicht isolieren. Das erstere Hydrat entspricht in der Theorie der Form der chemischen Verbb. von F. M. Flawitzky, der *Monohydroorthosäure* vom Typus $RH(OH)_6 = RHO_3 + 3H_2O$, das letztere dem Anhydrid dieser Säure vom Typus $RH(OH)_4O = RHO_3 . 2H_2O$. Beim *vorsichtigen* und langsamen Erwärmen zers. sich das Salz bei 100° unter Detonation, wahrscheinlich nach den Rkk. $Al(ClO_3)_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HClO_3$; $4HClO_3 = 2H_2O + 4ClO_2 + O_2$. Bei schnellem und energischem Erwärmen erfolgt *keine* Explosion, es entwickelt sich Cl, und es bleibt ein Prod. zurück, dessen Zus. sehr nahe $Al_2(ClO_4)_6 . Al_2O_3$ ist. Wahrscheinlich finden die Rkk. statt: $Al_2(ClO_3)_6 + 6H_2O = 6HClO_3 + Al_2(OH)_6$; $Al_2(ClO_3)_6 + 6HClO_3 = Al_2(ClO_4)_6 + 6HCl + O_{12}$; $5HCl + HClO_3 = 3H_2O + 3Cl_2$. *Lw.*

D. K. Dobroserdow. Ein Fall von Einwirkung von Anilindämpfen auf eine Lösung von chlorsaurem Aluminium[4]). — Mit einer Lsg. von *Aluminiumchlorat* getränktes Filtrierpapier färbt sich bei Ggw. von Anilindämpfen in der Laboratoriumsatm. allmählich intensiv blau. Diese Färbung wird darauf langsam schmutziggrün. Diese blaue Färbung entspricht, wie es scheint, einer Mittelstufe bei der Oxydation des Anilins zum Anilinschwarz und stellt wahrscheinlich das in der Technik bekannte *Emeraldin* dar, dessen Salze grün gefärbt sind. *Lw.*

W. Plotnikow. Über die Verbindung von Aluminiumbromid mit Brom, Äthylbromid und Schwefelkohlenstoff[5]). — Fügt man zu einer Lsg. von *Aluminiumbromid* eine Lsg. von Brom in CS_2 und nachher Äthylbromid zu, so scheiden sich beim Abkühlen Kristalle ab, die bei 69 bis 71° zu einer roten Fl. schmelzen. Die Zus. der Komplexverb. entspricht der Formel $AlBr_3 . Br_2 . C_2H_5Br . CS_2$. Die Bildung dieser Verb. läßt sich nach 2 Rkk. erklären, die beide theoretische Ausbeuten

---

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 468—483. — [2]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. **2**, 1, 646. — [3]) Dingl. pol. J. **207**, 63; JB. f. 1873, S. 260. — [4]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 483—485. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 132—137.

ergeben. Gegen W. verhalten sich die komplexen Verbb. von $AlBr_3$, als ob sie Salze einer stärkeren Base als Aluminiumhydroxyd wären; so leitet die Verb. $AlBr_3Br_2 . C_2H_5Br . CS_2$ in Äthylbromidlsg. den Strom besser als reines $AlBr_3$. In einer Konzentrationskette von der Anordnung Aluminium, $AlBr_3$, $AlBr_3 . Br_2 . C_2H_5B . CS_2$ (beide in Äthylbromid) fließt der Strom von der Lsg. von $AlBr_5 . C_2H_5BrCS_2$ nach der von $AlBr_3$. Die Lsg. der Komplexverb. enthält demnach komplexe Ionen von Aluminium. Ihre elektrolytische Dissoziation kann man durch folgende Gleichung erklären: $AlBr_5 . C_2H_5Br . CS_2 = Al[Br_2 . C_2H_5Br . CS_2]^{\cdots} + 3Br'$. *H. R.*

W. Manchot und A. Kieser. Über Doppelsilicide des Aluminiums[1]). — Nach Vigouroux[2]) verbindet sich beim Schmelzen von Kaliumsiliciumfluorid mit Al dieses nicht mit dem Si. Vff. erhielten aber bei Zusatz von Chromsäurekaliumfluorid, $K_2Cr_2O_7$ oder Cr-Metall bei einem bestimmten Si-Gehalt der Schmelze ein prachtvoll kristallisiertes Prod. *Chrom-Aluminiumsilicid.* Es ist das erste bisher beschriebene Doppelsilicid und nach seinen Eigenschaften als einheitliche chemische Verb. anzusehen. Undurchsichtige, weißgraue, hexagonale Kristalle mit stark metallischem Glanz; leiten die Elektrizität; Härte etwas über 5; D. 4,7; durch konz. HCl, HNO_3, Königswasser und H_2SO_4 nicht verändert, l. in HF und schmelzenden Alkalien; Halogene greifen in der Hitze an. Die Verb. entsteht bei etwa 1100° und befindet sich bei überschüssigem freien Si nach dem Massenwirkungsgesetz im Gleichgewicht mit diesem: $Cr_2AlSi_3 + Si \rightleftarrows Cr_2AlSi_4$. Bei überschüssigem freien Si (34,4 bis 50 Proz.) in der Schmelze konnte letztere Verb. gewonnen werden. Analyse stimmt genau auf die Formel Cr_2AlSi_4. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften gleichen der ersten Verb., etwas größere Beständigkeit gegen HF, Härte ebenfalls etwas größer, D. 4,8. Als die Verb. $^1/_2$ Stunde in geschmolzenem Al in Fluß gehalten wurde, dissoziierte sie sich nach obiger Gleichung; freies Si fand sich nach dem Erkalten in der Masse vor. Al-haltige Silicide wurden noch mit Fe, Co, Ni, Mn, Mo und W erhalten, von denen sich am besten das *Wolframaluminiumsilicid* isolieren ließ. Kleine schwarze, hexagonale Kristalle, ritzen Glas; D. 9,5, unl. in Säuren und Königswasser, l. in $HF + HNO_3$ und schmelzendem Alkali. *Si.*

Hirzel. Über Aluminiummagnesiumhydrosilikat (Floridableicherde[3]). — Frisch gegraben bildet diese Erde eine grünliche nasse Masse, getrocknet wird sie spröde und leicht spaltbar. Je nach der Körnung kommt sie in verschiedenen Sorten in den Handel und enthält im Durchschnitt 17,95 Proz. W., 56,53 Proz. SiO_2, 11,57 Proz. Al_2O_3, 6,29 Proz. MgO, 3,32 Proz. Fe_2O_3, 3,06 Proz. CaO und 1,28 Proz. Alkalien. Ihre reinigende und entfärbende Wirkung beruht auf der Flächenanziehung, die größer für färbende und schleimige Stoffe als für Öle und Fette ist. Die Bleichwirkung hängt von der Vorbehandlung (Entwässerung) der Erde ab. Vf. bespricht ferner, wie man die Bleicherde mit Mineral-, Pflanzen- und Tierölen in Wirksamkeit bringt, bei welchen Tempera-

---

[1]) Ann. Chem. **337**, 353—361. — [2]) Ann. chim. phys. [7] **12**, 165; vgl. JB. f. 1896, S. 478. — [3]) Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **11**, 116—118; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 372—373.

turen, in welcher Menge und auf welche Weise (Filtrier- oder Mischverfahren) man sie auf die entsprechenden Öle einwirken läßt, und wie man schließlich auch benutzte Bleicherde regenerieren kann. *Tr.*

P. Rohland. Über die Konstitution des Ultramarins[1]. — Vf. gibt zunächst einen sehr ausführlichen historischen Überblick über die Entdeckung, Herstellung und Versuche der Konstitutionserforschung des *Ultramarins.* Dann zieht Vf. Vergleiche zwischen demselben und dem Portlandcement, die beide als Natur- und Kunstprodd. bekannt sind. Auffallend ist am Ultramarin der hohe Na-, am Portlandcement der hohe Ca-Gehalt. Während nun alle Farbstoffe den Festigkeitsgrad des Portlandcements vermindern, bildet Ultramarin hierin eine Ausnahme. 30 bis 40 Proz. des letzteren kann man dem Portlandcement zusetzen, ohne daß die Festigkeit zurückgeht, geringer Zusatz erhöht sogar die Festigkeit. Ultramarin unterliegt selbst einer Hydratation und Erhärtungsrk., es besitzt hydraulische Eigenschaften. Die Erhärtungsrk. vollzieht sich allerdings mit sehr geringer Geschwindigkeit, positive Katalysatoren beeinflussen sie. $AlCl_3$ und Na_2CO_3 wirken in geringer Konz. in dem gleichen Sinne wie bei dem Portlandcement. NaCl erweist sich bei Ultramarin schon in verd. Lsg. als positiver Katalysator, beim Portlandcement ist es in geringer Konz. wirkungslos, in stärkerer wird die Hydratationsgeschwindigkeit verzögert. Die Hydratationsrk. ist auch bei Ultramarin eine exothermische. Entziehung der Farbe durch nicht zu intensive Behandlung mit verd. HCl beeinflußt die hydraulischen Funktionen des Ultramarins nicht, der farbtragende Stoff wird also durch HCl zerstört, doch findet keine tiefgehende Konstitutionsveränderung statt. Die Fähigkeit zur Hydratation und Erhärtung scheint aber vermutlich bei den Ultramarinen dadurch hervorgerufen zu werden, daß bei dem Erhitzen während des Sinterungsprozesses eine verd. feste Lsg. des Na_2O mit den Si-haltigen Bestandteilen gebildet wird. Durch diese Tatsachen bleibt dennoch die Frage über die Konstitution des Ultramarins und über die Ursachen der Farbbildung noch offen. Vf. ist der Ansicht, daß man mit den bisher üblichen analytischen Mitteln eine die Farbe des Ultramarins hervorrufende oder tragende Verb., wenn sie überhaupt vorhanden ist, nicht isolieren kann. Vf. führt dann eine Anzahl Beispiele an, bei denen durch Temperaturwechsel eine Farbenveränderung erfolgt, bei denen aber die eine Färbung verursachenden Stoffe in viel zu minimaler Menge vorliegen, als daß sie analytisch sich erkennen lassen. Ein ähnlicher Fall könne auch beim Ultramarin vorliegen, wobei es vorläufig unentschieden bleibt, ob S oder Polysulfide oder eine andere S-Verb. bei der Farbbildung in Betracht kommen. *Tr.*

Kurt Beyer. Liquor Aluminii acetici[2]. — Vf. hat zuweilen bei verschiedenen Handelsmarken, sowie genau nach Vorschrift hergestellten Präparaten gefunden, daß 2%ige Lsgg. sich beim Stehen trübten bzw. gelatinierten. Als Vf. nun, um der Sache auf den Grund zu kommen, Alum. sulf. pur. verschiedener Herkunft auf seinen Al_2O_3-Gehalt prüfte, ergaben sich Schwankungen von 14 bis 15,5 Proz. Auch die vom D. A. B. zur Bereitung des Präparates nötige Menge $CaCO_3$ ist zu niedrig gegriffen, und führt Vf. das Gelatinieren von verd. Lsgg. auf die nicht

[1] Zeitschr. angew. Chem. **17**, 609—616. — [2] Pharm. Zeitg. **49**, 125—126

genügende $CaCO_3$-Menge zurück. Ist nun ein Aluminiumsulfat mit geringerem Al_2O_3-Gehalt bei der Herstellung des Prod. nach dem D. A. B. zur Anwendung gekommen, so kann bei der zu gering bemessenen $CaCO_3$-Menge doch das Gelatinieren verd. Lsgg. unterbleiben. Zum Schluß gibt Vf. noch eine schon früher mitgeteilte Vorschrift zur Herstellung des Präparates. *Tr.*

H. Wiebelitz. Haltbarmachen von Liquor Aluminii acetici [1]. — Vf. empfiehlt den früher schon von Lallemant vorgeschlagenen Zusatz von 0,1 Proz. Weinsäure. *Tr.*

Eisen.

L. De Launay. Über die geologische Vereinigung von Eisen und Phosphor und die Entphosphorung der Eisenmineralien auf natürlichem Wege [2]. — Vf. hat versucht, nach Gesetzmäßigkeiten zu suchen, welche die Vereinigung oder Trennung dieser beiden Elemente bedingen können, um bestimmen zu können, bei welcher Art von Lagern man P-freie *Eisenmineralien* erwarten darf. Die erste Vereinigung von Fe und P kann in der Tiefe ihren Ursprung haben. In basischen Absonderungen vorkommende Mineralien (Magnetit und Titanmagnetit) sind P-arm, gereinigt vermutlich durch Verschlackung. Ferner sind arm an P alle Mineralien, die als Resultat einer sekundären Substitution bei Kalkgesteinen hervorgegangen sind. Bei der natürlichen Verschlackung, welche zu mehr oder weniger alkali-, Ca- und Mg-haltigen Aluminiumsilikaten geführt hat, ist der P, der in der Tiefe als Phosphid existieren konnte, rasch oxydiert und hierauf vom Kalk absorbiert worden, und dies hat zum Apatit geführt. Jedes sedimentäre Fe-Mineral muß aber wieder mehr oder weniger P-haltig sein, wenn es wenigstens nicht durch eine sekundäre Rk. nachträglich entphosphort ist. Eine solche Entphosphorung von sedimentären Fe-Mineralien ist um so wahrscheinlicher, je älter das Mineral. Eine Reinigung kann durch O- und CO_2-haltiges W. entstehen, Eisen und Phosphat lösen sich hierbei, O oxydiert und fällt das Fe, während das Phosphat entfernt wird. *Tr.*

Hermann Wedding. Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde. III. Band: Die Gewinnung des Eisens aus den Erzen [3]. — Von dem berühmten und umfassenden Handbuche des Vfs. sind nunmehr die ersten beiden Lieferungen des III. Bandes in 2. Auflage erschienen; die Schlußlieferung dieses Bandes befindet sich bereits in der Bearbeitung. Die vorliegenden Lieferungen sind der Technik der Erzeugung des *Roheisens* gewidmet und behandeln mit einer bewunderungswürdigen Gründlichkeit den *Hochofenvorgang.* Da es unmöglich ist, im Rahmen eines kurzen Referats den Ausführungen des Vfs. im einzelnen zu folgen, so möge eine etwas eingehendere Übersicht über den Inhalt der Lieferungen hier genügen. Nach einer Beschreibung der Einrichtungen der verschiedenen Arten von Hochöfen wird die Darstellung der Vorgänge im

---

[1]) Pharm. Zeitg. 48, 526. — [2]) Compt. rend. 138, 225—227. — [3]) 2. Auflage, III. Band, 1. und 2. Lieferung. Groß 8°. 662 Seiten, mit zahlreichen Holzstichen, phototypischen Abbildungen und Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg u. Sohn, 1904.

Hochofen selbst mit der Besprechung des durch die eingeblasene Luft — den Wind — im Ofen erzeugten aufsteigenden Gasstromes begonnen. Es werden die Hochofengebläse, die verschiedenen Arten der Winderhitzer, die Möglichkeiten der Windzuleitung zum Hochofen, die einzelnen Formen, durch die der Wind in den Ofen eingeleitet wird, usf. eingehend auseinandergesetzt. Danach geht der Vf. dazu über, sich mit dem Wesen des aufsteigenden Gasstromes im Ofen selbst zu beschäftigen. Es werden die Veränderungen untersucht, welche die durch die Verbrennung erzeugten Gase bei ihrem Aufsteigen bis zur Gicht erfahren, und die Gase ihrer Zusammensetzung nach je nach dem verschiedenen Betriebe der einzelnen Öfen näher betrachtet. Ein besonderes Kapitel beschäftigt sich mit den Schlüssen, die sich aus der Analyse der Gase für den Hochofenbetrieb ergeben; ferner werden Temperatur und Druck in ihrer Wirkung auf die Zusammensetzung der Gase berücksichtigt. Eine besondere Bedeutung beanspruchen die aus dem Ofen entweichenden *Gichtgase*, ihre Gewinnung und Verwertung als Brennmaterial infolge ihres hohen Gehaltes an Kohlenoxydgas. Auch hier werden die gebräuchlichen Vorrichtungen zum Abfangen, zum Fortleiten und Reinigen der Gase vom Gichtstaub ausführlich beschrieben und die Verwendungsarten, wie zur Dampfkesselheizung, zur Winderhitzung, zum Gasmotorenbetrieb, ausführlich erörtert. Hiernach wendet der Vf. sich zur Besprechung des im Ofen abwärts gehenden Stromes der festen Stoffe, wobei zunächst auf die Verfahren der *Gattierung* der Erze und der Vermischung der Erze mit den Zuschlägen — der sogenannten *Möllerung* — eingegangen wird. Es folgen dann die Abschnitte über die chemischen Veränderungen, welche die niedersinkenden festen Stoffe in den einzelnen Zonen des Ofens erfahren, über den Wärmehaushalt des Hochofens, sowie über den Einfluß von Möllerung und Gattierung auf die Erzeugung der verschiedenen Roheisenarten. In einem Schlußkapitel wird der gegenseitige Einfluß des aufsteigenden Gas- und des absteigenden Erzstromes auf Grund der Lehre vom chemischen Gleichgewicht diskutiert. *Kp.*

A. Skrabal. Über das Elektrolyteisen [1]). — Vf. sieht sich, da auch von anderer Seite ein elektrolytisches Verfahren zur Darst. von reinem *Eisen* ausgearbeitet worden ist, zur Veröffentlichung seiner bisherigen Versuche genötigt. Es existieren zwei verschiedene Arten von *Elektrolyteisen*. Das vom Vf. als *A*-Eisen bezeichnete Material gewinnt man, wenn Ferrosalz als Elektrolyt, Fe als Anode benutzt wird und man mit geringer Spannung und Stromdichte arbeitet. *B*-Eisen resultiert, wenn zweiwertiges Fe in irgend einer komplexen Form als Elektrolyt mit Pt-Anode bei größerer Stromdichte und Spannung behandelt wird. Durch beliebige Kombination dieser beiden Verfahren lassen sich dann verschiedene Arten von Elektrolyteisen herstellen, die in ihren Eigenschaften bald mehr dem *A*-Eisen, bald mehr dem *B*-Eisen entsprechen. Bei allen Verfahren, die zu *A*-Eisen führen, besteht der Elektrolyt aus einer Lsg. von $FeCl_2$, $FeSO_4$ oder Ferroammoniumsulfat unter eventuellem Zusatze von $MgSO_4$, $MgCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$ oder NH_4Cl als Leitsalz. Die Darst. eines schönen, allen Anforderungen genügenden

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 749—752.

A-Eisens ist eine Kunst, und da das vom Vf. angewandte Verfahren zu einem schönen und reinen Fe führt, so gibt Vf. die Vorschrift dafür. Er stellt zunächst reines Ferroammoniumsulfat dadurch her, daß basisches Eisensulfat wiederholt aus einer Eisenammoniumalaunlsg. gefällt, das Ferrisalz elektrolytisch reduziert und durch Auskristallisieren oder Fällen mit A. nach Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ das reine Salz bereitet wird. Das reine Salz wird in Ammoniumoxalat gelöst und Fe auf einer starken Pt-Elektrode unter Anwendung eines Pt-Drahtes als Anode niedergeschlagen. Als Elektrolyt benutzt man dann das gereinigte Doppelsalz, als Anode die mit Fe überzogene Pt-Elektrode, als Kathode 2 Pt-Bleche, die vor dem Einhängen ausgeglüht und mit A. befeuchtet waren. Die Elektroden ragen nur 0,5 cm in die Fl., der Abstand der Kathode von der Anode beträgt 1 cm. Das Becherglas, in dem der Elektrolyt enthalten ist, muß hoch sein, damit der an der Anode auftretende Schlamm zu Boden fallen kann, ohne die Fl. zu verunreinigen. Das so erhaltene *A*-Eisen ist silberweiß, stark glänzend und wahrscheinlich kristallinisch, es ritzt Glas. Die hohe Härte dieses Eisens führt man auf den H-Gehalt zurück. Vf. meint jedoch, daß der verschiedene H-Gehalt allein den Unterschied zwischen gewöhnlichem und ausgeglühtem Elektrolyteisen nicht bedingt, sondern daß im *A*-Eisen eine feste Lsg. von H in γ-Eisen vorliegt und das ausgeglühte Elektrolyteisen das stabile α-Eisen vorstellt. *Tr.*

B. Neumann. Die elektrothermische Erzeugung von Eisen und Eisenlegierungen [1]). — In einer sehr ausführlichen Arbeit beschreibt Vf. Verfahren und App., die für die elektrothermische Eisengewinnung in der Technik bereits in Ausführung sind oder deren Ausführung in Vorbereitung ist. Solche Verfahren können mit Kohlenelektroden arbeiten, z. B. Stassano, Keller, Héroult, Harmet, Conley, oder sie werden ohne Kohlenelektroden ausgeführt (Kjellin, Gin, Girod, Ruthenburg). Die Verfahren ohne Anwendung von Kohlenelektroden befassen sich mit Ausnahme desjenigen von Ruthenburg nur mit der Stahlerzeugung, während die Verfahren der anderen Gruppe, ausgenommen dasjenige von Conley, gesonderte App. für Roheisendarst. und Metallraffination verwenden. Im Anschluß an die Beschreibung dieser Verfahren gibt Vf., soweit als möglich, ziffernmäßige Belege über die chemische Zus. und die Festigkeitseigenschaften der bei diesen Verfahren gewonnenen Prodd. Auch werden die Kosten der neuen Verfahren mit denjenigen älterer Verfahren verglichen. *Tr.*

Albert Neuburger. Die Herstellung von Eisen und Stahl auf elektrischem Wege [2]). — Vf. gibt einen geschichtlichen Überblick über die Herstellung von Fe auf elektrischem Wege, welche seit 1900 gelungen ist. Besprochen werden Prozesse von Stassano, Héroult, Harmet, Keller, Kjellin, Girod, Neuburger-Minet, Conley und Ruthenburg. *Ba.*

H. Goldschmidt. Der Ruthenburg-Prozeß [3]). — Die Magneteisenerze sind meist so feinkörnig, daß sie für sich allein im Hochofen

[1]) Stahl **24**, 682—688, 761—769, 821—826, 883—888, 944—950; Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1537—1540. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 104—112, 129—140; vgl. auch JB. f. 1903, S. 566. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 529—532.

nicht verschmolzen werden können, weil sie ihn versetzen. Ruthenburg brikettiert sie, indem er sie zwischen den Polen eines Elektromagneten hindurchgehen läßt. Die Pole sind gleichzeitig Pole einer starken Stromquelle, durch die ein Strom von 500 Ampere und 100 Volt durch die Brücke von Fe_3O_4 geschickt wird, welche sich zwischen den Polen herstellt. Die Pole sind mit rotierenden Walzen aus Retortenkohle bedeckt, welche von dem schmelzenden Magneteisen nicht angegriffen werden und bei ihrer Rotation das gesinterte Erz in Stücken von Bohnengröße abstreifen und neues Erzpulver aufnehmen. Neben der Sinterung findet eine magnetische Aufbereitung und gleichzeitig eine teilweise Abröstung des Schwefels statt. Das Erz will Ruthenburg durch gasförmige Reduktionsmittel direkt zu Eisenschwamm für Tiegelstahl reduzieren. Das Verfahren befindet sich noch im Stadium eines größeren Versuches. *Bdl.*

Rudolf Schenck. Über die Theorie des Hochofenprozesses [1]). — Vf. faßt in diesem Vortrag eine Reihe von Arbeiten zusammen, die in letzter Zeit über diesen Gegenstand erschienen sind. Er behandelt zunächst das Gleichgewicht Fe, CO_2, FeO, CO und dann dasjenige von Fe_3O_4, CO, FeO, CO_2 [nach Baur und Gläßner [2])]. Dann wendet er sich dem System CO, CO_2, C zu unter besonderer Berücksichtigung der Katalysatoren der Eisengruppe [3]). Dies führt ihn dann zu den Bedingungen, unter denen das für den Hochofenprozeß gefahrbringende vollständige Gleichgewicht Fe, FeO, C, CO, CO_2 eintritt. Zum Schluß gibt er einige orientierende Werte, wie in diesem Gleichgewicht die Summe der Partialdrucke von CO und CO_2 mit der Temperatur variiert, und zieht daraus einige Schlüsse für den Hochofenprozeß, z. B. den, daß oberhalb einer Temperatur von 650° im Hochofen Eisen nicht oxydiert werden kann. *Fu.*

R. M. Daelen, Düsseldorf. Verfahren zur direkten Erzeugung von Flußeisen durch Erhitzen von Eisenerzen mit einem Reduktionsmittel in Blechbüchsen. [D. R.-P. Nr. 154578] [4]). — Aus einem Gemenge pulverförmiger Eisenerze und Kohle wird ein fester Kern gebildet und mit einer Hülle von Eisen umgeben, welche eine Öffnung zum Entweichen der Gase hat. Die so vorbereiteten Erzkörper werden in einem Rollofen so lange erhitzt, bis die Reduktion vollzogen ist, und dann sofort in den Schmelzofen gebracht, welcher ein Bad von *Flußeisen* mit einer Schlackendecke enthält. Der Eisenmantel schmilzt dann schnell, soweit er in das Metall eintaucht, während der obere Teil so lange von der Schlacke umgeben bleibt, bis die Schmelzung überhaupt erfolgt ist. Es soll so ein vollkommener Schutz gegen das Verbrennen des Eisenschwammes und eine größtmögliche Leistung der Öfen erzielt werden. *Bsch.*

R. M. Daelen, Düsseldorf. Verfahren zur Herstellung von Ziegeln aus einem Gemenge von Erz, Kohle und Bindemitteln durch Stampfen und Formen. [D. R.-P. Nr. 154580] [5]). — Für die direkte Erzeugung

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 397—406; Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1077—1086. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 354; JB. f. 1903, S. 578. — [3]) Ber. **36**, 1231; JB. f. 1903, S. 222. — [4]) Patentbl. **25**, 1537. — [5]) Daselbst, S. 1537, vgl. auch vorstehendes Referat.

von *Flußeisen* aus Erzen werden aus einem Gemenge von Erz, Kohle und Bindemitteln Ziegel in einer eisernen Form so festgestampft, daß eine besondere Hülle von Eisenblech od. dgl. für jeden Ziegel nicht mehr erforderlich ist, um ihn beim Einsetzen in den Glühofen und während des Durchganges durch denselben vor dem Zerfall zu schützen, indem das Bindemittel (Ton, Lehm, Kalk usw.) infolge des Glühens Festigkeit erlangt, welche von der Menge des angewandten Materials abhängt. Diese Menge ist natürlich begrenzt durch die Schmelzkosten, indem das Bindemittel später zu Schlacke verflüssigt werden muß. Da es genügt, wenn die äußere Kruste in einer Tiefe von etwa $^1/_{10}$ des Durchmessers eines runden Ziegels von etwa 500 mm Durchmesser große Härte während des Glühens annimmt, so wird der Masse vor dem Stampfen nur die hierfür notwendige Menge Bindemittel (etwa $^1/_{30}$) zugesetzt und während des Stampfens der äußeren Schicht noch so viel zugefügt, daß dort die Menge etwa $^1/_{10}$ beträgt, und infolgedessen beim Glühen eine harte Kruste durch das Fritten entsteht. *Bsch.*

R. Dietrich, Geisweid a. d. Sieg. Verfahren zur Kohlung von Flußeisen oder Stahl von geringem Kohlenstoffgehalt durch Eingießen des flüssigen Metalls in eine Kohlungsmittel enthaltende Form. [D. R.-P. Nr. 154 586][1]). — Das Metall wird in ein hohes Gefäß, welches stets Kohlungsfl. enthält, in einem so dünnen Strahl gegossen, daß jeder Tropfen des flüssigen *Eisens* mit dem Kohlungsmittel in innige Berührung kommt. *Bsch.*

O. Massenez, Wiesbaden. Verfahren zur Darstellung von chromarmem Flußeisen und Flußstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen. [D. R.-P. Nr. 148 407][2]). — Bei der Darst. von *Flußeisen* oder *Flußstahl* im Flammofen läßt sich ein Fe von selbst hohem Cr-Gehalt ohne Schwierigkeit in schmiedbares Fe umwandeln, wenn man die Schlacke hinreichend flüssig hält. Dies wird dadurch erreicht, daß man, sobald die Oxydation des Cr und somit der Eintritt von Cr_2O_3 in die Schlacke beginnt, was gleich nach dem Einschmelzen des Bades oder, wenn für den Einsatz flüssiges Roheisen verwendet wird, gleich nach dem Einbringen desselben erfolgt, geeignete Flußmittel zusetzt und eventuell einen Teil der sich bildenden Schlacke abzieht. Als Flußmittel kommen in Betracht Chloride und Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden, sowie Alkalicarbonate. *Bsch.*

O. Massenez, Wiesbaden. Verfahren zur Darstellung von chromarmem Flußeisen und Flußstahl im Flammofen aus chromreichem Roheisen. [D. R.-P. Nr. 154 588[3]), Zusatz zu D. R.-P. Nr. 148 407][4]). — Das Verfahren des Hauptpatentes ist dahin erweitert, daß die Flußmittel, Chloride oder Fluoride der Alkalien und alkalischen Erden oder Carbonate der Alkalien oder Mischungen dieser Verbb., zum größten Teil und sogar vollständig durch Schlacke ersetzt werden können, wenn man möglichst gleich im Anfang der Schmelzung, wo erfahrungsmäßig ein großer Teil des Cr-Gehaltes des Metallbades in die Schlacke übergeht, eine an sich leicht schmelzende Schlacke in solcher Menge vorsieht, daß der Cr_2O_3-Gehalt der Schlacke auf einen 13 Proz. nicht übersteigenden

[1]) Patentbl. 25, 1538. — [2]) Daselbst, S. 358. — [3]) Daselbst, S. 1538. — [4]) Daselbst, S. 358; siehe vorstehendes Referat.

Gehalt herabgedrückt oder verdünnt wird. Auf diese Weise läßt sich billiger und unter größerer Schonung des Ofenfutters wie im Hauptpatent ein solcher Grad von Flüssigkeit der Schlacke erzielen, daß das Abziehen der letzteren nur bei höherem Cr-Gehalt der Einsätze erforderlich wird. *Bsch.*

J. A. Hunter, Philadelphia, V. St. A. Verfahren zum Glühfrischen mit Hilfe einer in der Hitze Sauerstoff entwickelnden Säuremischung. [D. R.-P. Nr. 149894][1]). — Das *Eisen* in Form von Gußstücken, Stangen od. dgl. wird in einer Retorte od. dgl. erhitzt. Befindet sich das Eisen in hocherhitztem Zustande, und zwar über Rotglut, aber beträchtlich unter dem Smp., so wird demselben im Ofen eine Säuremischung zugesetzt, die aus zwei Raumteilen HNO_3 und drei Raumteilen H_2SO_4 besteht. *Bsch.*

Ch. Burton und W. J. Hartley, London. Verfahren zum Kohlen flüssigen Eisens durch Einleiten von Acetylen. [D. R.-P. Nr. 147313][2]). — In das schmelzflüssige *Eisen* wird Acetylen, mit einem indifferenten Gase vermischt, eingeleitet. Als indifferentes Gas wird CO empfohlen. Durch das Verdünnen des C_2H_2 wird ein Niederschlagen von fester Kohle in den Leitungen usw. verringert und Explosion verhütet. Bei einem Siemens-Martinofen kann man das C_2H_2 durch ein Schwanenhalsrohr einführen, welch letzteres in das flüssige Metall eintaucht. Bei Bessemerbirnen wird das C_2H_2 durch Bodendüsen oder durch besondere Düsen eingeblasen. *Bsch.*

E. Engels, Düsseldorf. Verfahren zur Oberflächenkohlung von Eisen und Stahl mittels Carbiden. [D. R.-P. Nr. 151715][3]). — Bisher wurden bei der Oberflächenkohlung von *Eisen* und *Stahl* vermittelst Carbiden diese dem Eisen allein zugesetzt, wobei vorausgesetzt wurde, daß sie durch die Wirkung der Hitze oder vermittelst des elektrischen Stromes zersetzt werden. Hierbei konnten nur solche Verwendung finden, deren Zers. in der Hitze oder durch Elektrizität möglich war, weshalb z. B. die Verwendung des Siliciumcarbids ausgeschlossen war, da dasselbe durch Hitze oder Elektrizität überhaupt nicht zersetzt wird oder aber so hohe Hitzegrade erfordert, daß Eisen und Stahl verbrennen würden. Diese Nachteile werden nun dadurch beseitigt, daß die Carbide nicht allein, sondern mit solchen Zuschlägen zur Anwendung kommen, welche die Carbide zersetzen, für Siliciumcarbid z. B. Na_2SO_4. Hierbei soll auch die Kohlung sich schneller vollziehen. *Bsch.*

J. Frumkin, Lodz, Rußland. Verfahren und Vorrichtung zum Reinigen flüssigen Eisens. [D. R.-P. Nr. 146204][4]). — Behufs Reinigung wird das flüssige *Eisen* durch einen App. fließen gelassen, der aus einer Reihe in Zwischenräumen übereinander geordneter Kegel und Trichter besteht, so daß das Eisen nicht in einem Strahl ausfließt, sondern in dünner Schicht, wodurch die Oberfläche vergrößert und es dem Einflusse des Luftsauerstoffs mehr ausgesetzt werden soll. *Bsch.*

H. A. Jones, New-York. Hochofen mit Retorten zum Einbringen von Eisenschlamm. [D. R.-P. Nr. 146906][5]). — Um in einem Hochofen neben der üblichen Beschickung durch die Gicht noch reduziertes

[1]) Patentbl. 25, 785. — [2]) Daselbst, S. 25. — [3]) Daselbst, S. 908. — [4]) Daselbst, S. 64. — [5]) Daselbst, S. 105.

Erz in dessen Schmelzzone einführen und *Eisen* von bestimmtem C-Gehalt erblasen zu können, sind besondere Retorten am Hochofen angeordnet. Das beim gewöhnlichen Gange des Hochofens unter der Kohlungszone des Roherzes eingeführte reduzierte Metall schmilzt sofort und geht mit gewöhnlichem Roheisen nieder. Man kann je nach Bedarf reduziertes Fe mit dem Roheisen zusammenbringen und dabei mit verhältnismäßig geringem Brennstoffverbrauch ein C-ärmeres und dehnbareres Eisen gewinnen. Die Ausführungsform der Retorte ist ähnlich der des D. R.-P. Nr. 90 961 [1]). *Bsch.*

J. v. d. Lippe, Iserlohn. Verfahren zur Erzeugung von Cementstahl. [D. R.-P. Nr. 152 276] [2]). — Um die Umwandlung von Siemens-Martin- und Bessemer-Flußeisen in *Stahl* durch Cementierung zu beschleunigen und zu vervollkommnen, werden in die möglichst dicht verschlossenen Cementierkisten leicht oxydierbare Stoffe eingepackt, welche bei der Erwärmung sich mit dem O der in der Kiste befindlichen Luft verbinden, so daß eine Oxydation der Eisenoberfläche verhindert wird und außerdem der Stickstoff der eingeschlossenen Luft frei von jeder O-Beimischung seinen für das Cementierverfahren bekannten günstigen Einfluß besser ausüben kann. Es wird deshalb auch absichtlich die Kiste nicht voll mit Eisen gefüllt, sondern ein Luftraum frei gelassen. Zur Bindung des Luftsauerstoffs werden zweckmäßig Körper gewählt, deren O-Verbb. auch bei höheren Temperaturen nicht flüchtig sind und den O nicht wieder abgeben, z. B. Mg, Na, Ka. *Bsch.*

Carl Otto. Direkte Stahlerzeugung unter hohem Gebläsedruck [3]). — Nach Frankland und Sainte-Claire-Deville, sowie nach eigener Beweisführung des Vfs. kann die Temperatur einer Flamme erheblich gesteigert werden, wenn man die verbrennenden Gase unter größeren Druck stellt. Der Druck bewirkt dabei die vollständigere Verbrennung in der Zeiteinheit und die Erhaltung des Wärmebestandes durch Vermeidung äußerer Arbeit. Diese Temperaturerhöhung ist für die Eisenerzreduktion durch CO verwertbar, welche früher zu unvollständigen Ergebnissen führte, weil die durch Verbrennung von CO entwickelte Wärme die erforderliche Temperatur nicht hervorbringt. Wenn man aber das Reduktionsgefäß mit dem beheizenden Außenfeuer unter Druck stellt (1 atm. Überdruck genügt), so wird das Erz vollständig reduziert und die Dauer des Prozesses auf etwa ein Drittel verkürzt. Bei der gleichzeitigen Temperatursteigerung des Außenfeuers, welchem das aus dem Reduktionsgefäß abfließende CO-Gas zuströmt, kann man den gebildeten Eisenschwamm in einem vorgerichteten C-haltigen Bade schmelzen und damit in *Flußstahl* verwandeln. *Ba.*

G. Gin, Paris. Verfahren zur Herstellung von Eisenmengen unter gleichzeitiger Gewinnung von Oxyden der Alkalien oder Erdalkalien. [D. R.-P. Nr. 147 311] [4]). — Das Verfahren besteht darin, daß zunächst Mangan- und Eisenoxyd enthaltendes Manganerz durch unmittelbare Wirkung des Schwefelalkalis, dessen Oxyd man erzeugen will, oder mittels des entsprechenden Sulfats in Ggw. von Kohle verschlackt wird. Hierbei entsteht ein schmelzflüssiges Gemisch der Oxyde von Mangan

[1]) Patentbl. 18, 304. — [2]) Daselbst 25, 1090. — [3]) Chemikerzeit. 28, 849—850. — [4]) Patentbl. 25, 64.

und Eisen und des Alkali- oder Erdalkali-Oxyds neben SO_2. Im zweiten Arbeitsgang, der sich im elektrischen Ofen vollzieht, red. man die erhaltene Schmelze in Ggw. von nur so viel Kohle, daß diese zur Reduktion des Mangans und Eisens hinreicht, aber nicht genügt, um das Alkali oder Erdalkali frei zu machen oder in C-Verb. zu verwandeln. *Bsch.*

T. J. Tresidder, Sheffield, England. Mangan- und kohlenstoffhaltiger Nickelstahl. [D. R.-P. Nr. 154589][1]. — Die Erfindung bezweckt die Erzeugung eines *Nickelstahles*, der bei geeigneter Behandlung rasch Fasergefüge annimmt und dasselbe auch unter Umständen beibehält, welche für gewöhnlich ein kristallinisches Gefüge hervorrufen, z. B. insbesondere bei dem plötzlichen Abschrecken von sehr hoher Temperatur, wie es zur Oberflächenhärtung nach vorangegangener Cementierung nötig ist. Ein solcher Stahl wird auf die Weise erhalten, daß man dem Ni-Stahl neben dem stets vorhandenen Gehalt an C und Mn einen Zusatz von W. gibt, und zwar entfallen auf 100 Gew.-Tle. Stahl C = 0,28 bis 0,32 Gew.-Tle., Mn = 0,25 bis 0,30 Gew.-Tle., Ni = 2,25 bis 2,50 Gew.-Tle., W = 0,28 bis 0,32 Gew.-Tle. Der Rest ist Eisen mit dem unvermeidlichen Verunreinigungen Si, S, P, Co, As, Cu u. dgl. Si darf von 0,1 bis 0,15 Proz. zugegen sein, während die übrigen Fremdstoffe, wenn unvermeidlich, doch nur in möglichst geringer Menge geduldet werden dürfen. *Bsch.*

W. A. Hoffmann, Rombach i. Lothr. Verfahren zur Ausnutzung ungereinigter Hochofengichtgase. [D. R.-P. Nr. 154026][2]. — Die mit Staub beladenen *Hochofengichtgase* werden unmittelbar in Drehrohröfen geleitet, wo sie unter Zufuhr von Luft vollständig verbrennen und die in ihnen enthaltenen Staubteilchen zum Schmelzen bzw. Sintern gebracht werden. Unter der vorherrschenden kreisenden Gasströmung kleben die niederfallenden Teilchen aneinander und vereinigen sich zu kleinen Klumpen, wobei sie gleichzeitig die flüchtigen bzw. leichteren, durch die kreisende, centrifugale Gasströmung gegen die Ofenwand getriebenen Staubmassen vollständig aufnehmen. Dabei kann der nachher zum Abkühlen des in Glut befindlichen Ofens erforderliche kalte Luftstrom infolge der im Ofen aufgenommenen Hitze ohne weiteres als Gebläsewind für den Hochofen verwendet werden, so daß eine besondere Winderhitzeranlage überflüssig wird. *Bsch.*

Gregory Paul Baxter. Revision des Atomgewichtes von Eisen. 2. Mitteilung. Die Analyse des Ferrobromids[3]. — Eine vom Vf. vor 4 Jahren ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des *Eisens* durch Reduktion des Oxydes mit H hatte 55,883 (O = 16) ergeben. Da nun das jetzt gebräuchliche Atomgewicht 56,02 von obigem Werte stark abweicht, so hat Vf. eine Kontrollbestimmung mit $FeBr_2$ ausgeführt. $FeBr_2$ wurde dargestellt durch Erhitzen von Fe in einem Strome von trockenem N und HBr, bei einer Temperatur, bei der das Salz sublimieren konnte. Da $FeBr_2$ an feuchter Luft sich sehr leicht oxydiert, so wurde das Sublimat nochmals längere Zeit im N + HBr-Strome erhitzt, bis eine Probe desselben mit einer frisch ausgekochten sauren

[1]) Patentbl. 25, 1538. — [2]) Daselbst, S. 1536. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 232—245.

Lsg. von CNSK keine nennenswerte Rk. mehr gab. Die Darst. des $FeBr_2$ wurde so ausgeführt, daß ein Gemisch von NH_3 und Luft, das über erhitzte Cu-Spiralen und dann durch H_2SO_4 zur Beseitigung des überschüssigen NH_3 geleitet war, nach dem Trocknen eine mit Br beschickte Flasche passierte. Das Br wurde dann in einer Flasche, die HBr und roten P enthielt, in HBr umgesetzt und letzteres Gas nach dem Trocknen über reines Fe geleitet, das in einem unglasierten Porzellanschiffchen in einem Porzellanrohre durch einen Fletcher-Ofen erhitzt wurde. Das sublimierte $FeBr_2$ erhitzt man dann noch mindestens eine Stunde in einem Strome von HBr und N und läßt erst in einer N-atm., dann in trockener Luft erkalten. Bei der oben geschilderten Darst. von HBr sind noch Apparate nötig, die das HBr von Br, sowie eventuell mitfortgerissenen P-Verbb. befreien. Es war schwierig, ein $FeBr_2$ herzustellen, daß sich in W. klar löste. Die zuerst erhaltenen Präparate enthielten meist SiO_2 und Fe_3O_4. Um im $FeBr_2$ das Br zu bestimmen, mußte, da Ferrosalze Ag aus seinen Lsgg. ausscheiden können, die $FeBr_2$-Lsg. oxydiert werden, was Vf. schließlich ohne Br-Verlust dadurch erreichte, daß er eine sehr verd. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 unter die Oberfläche der Fl. laufen ließ. Das reine Fe wurde durch Reduktion mittels reinen elektrolytischen H hergestellt. Auch Ag und Br wurden besonders gereinigt und ihre Reinheit durch Analyse festgestellt. Bei der Analyse von $FeBr_2$ wurde das Salz in schwach H_2SO_4-haltigem W. gelöst, ein unlöslicher Rückstand gesammelt und bestimmt, das Filtrat in obiger Weise oxydiert und mit $AgNO_3$ das AgBr gefällt. Eine Verunreinigung von NaBr wurde in Abzug gebracht, das Gew. von $FeBr_2$ auf das Vakuum red. und zu diesem Zwecke die $D.^{25}_{4} = 4{,}636$ bestimmt. Unter Berücksichtigung aller Korrektionen ergab sich schließlich für das Atomgew. von Fe die Zahl 55,871. Da man neuerdings vermutet hat, daß vielleicht die Atomgeww. magnetischer Metalle durch den Erdmagnetismus beeinflußt werden könnten, so hat Vf. diese Vermutung experimentell geprüft und gefunden, daß man diesen Einfluß vernachlässigen kann. *Tr.*

Bakhuis Roozeboom. Über die Anwendung der Phasenlehre auf die Gemische von Eisen und Kohlenstoff[1]). — Es wird ein Diagramm über die Gleichgewichte zwischen dem Graphit, der isomorphen Mischung aus Eisen und Kohlenstoff (*Martensit*), der Verb. Fe_3C (*Cementit*) mit den 3 Modifikationen des *Eisens* erläutert. Die Versuche von Carpenter und Keeling bestätigen die Natur des Martensits als isomorpher Mischung. Der Cementit erscheint bei allen Temperaturen metastabil zu sein. Im übrigen entspricht das Diagramm den früheren Darlegungen des Vfs. *Bdl.*

E. Heyn. Labile und metastabile Gleichgewichte in Eisen-Kohlenstofflegierungen[2]). — Die Vorgänge bei der Erstarrung der *Eisen-Kohlenstofflegierungen* lassen sich durch die metallographische, d. h. mikroskopische Untersuchung der Schliffe zum Teil feststellen, und es liefert deshalb diese Untersuchung ein Mittel, die Forderungen der Theorie zu prüfen, namentlich aber die von der Theorie zunächst nicht berücksichtigten metastabilen Prodd. und Unterkühlungserscheinungen

---

[1]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 489—491. — [2]) Daselbst, S. 491—504.

genauer zu erkennen. Der Vortrag des Vfs. wird durch zahlreiche Diagramme und Photographien mikroskopischer Schliffbilder, die in der Quelle wiedergegeben sind, erläutert. Es wird das mikroskopische Bild der einzelnen Gefügebestandteile gezeigt. Es ist nicht möglich, den einer bestimmten Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand durch noch so schnelle Abkühlung festzuhalten. Es treten Strukturen auf, die zwischen denen liegen, die der hohen, und denen, die der tiefen Temperatur entsprechen. Bei einem Stahl mit 0,95 Proz. C und einer Abschreckungstemperatur oberhalb 700° müßten sich nur die Mischkristalle bilden, die als Martensit bezeichnet werden. Diese sind aber immer etwas in eine kohlenstoffärmere und eine kohlenstoffreichere Fraktion zerfallen, die dem Gleichgewicht bei tieferer Temperatur entsprechen, und der Zerfall ist um so stärker, je mehr der Gehalt an C sich von 0,95 Proz. entfernt. Vf. tritt dafür ein, daß die Mischkristalle, auch wenn sie teilweise zerfallen sind, weiter als Martensit bezeichnet werden sollen und daß nicht das kohlenstoffreichere Zerfallprod. als Martensit, das ärmere als Austenit genannt werden soll, was Osmond später vorschlug. Der Martensit geht beim Gleichgewicht bei tieferer Temperatur in ein inniges Gemenge von reinem Eisen (Ferrit) und Eisencarbid Fe_3C (Cementit) über, welches als Perlit bezeichnet wird. Ein Übergangsprod. von Martensit zum Perlit ist der Troostit. Dessen Menge steigt unter sonst gleichen Umständen, wenn die Abschrecktemperatur steigt. Von dem übrigen sehr reichen Inhalt des Vortrages sei noch hervorgehoben, daß Vf. der Ansicht von Roozeboom widerspricht, daß sich unterhalb 1000° das Eisencarbid aus Martensit und Graphit bilde. Vf. hält den Graphit auch bei gewöhnlicher Temperatur für stabil neben Eisen, Carbid aber für labil. Das Carbid bildet sich unter Ausschaltung der Graphitbildung als metastabiler, aber leichter kristallisierender Körper. Es bildet sich infolge einer Unterkühlung, die durch die Ggw. von Silicium verhindert, durch die von Mangan befördert werden kann. *Bdl.*

W. J. Kurbatow. Zur Frage der Struktur des gehärteten Stahls. I. Mitteilung. Reagenzien zur Unterscheidung verschiedener Phasen [mit einer Tabelle] [1]). — Der erste Teil der Arbeit ist dem Studium der verschiedenen Ätzmittel gewidmet, um die Empfindlichkeit der verschiedenen *Stahlarten* ihnen gegenüber festzustellen. Es wurde gefunden, daß die Schnelligkeit der Ätzung dem elektrolytischen Dissoziationsgrad (bzw. mol. Assoziation des Lösungsmittels) nahezu proportional ist. Das wurde durch eine Reihe von Versuchen mit Lsgg. von HNO_3 und Pikrinsäure in W., A., Ä., Essigsäure, Nitrobenzol usw. festgestellt. Wäss. Lsgg. liefern sehr ungenügende Resultate. Lsgg. in nicht assoziierten Fll. bringen keine Wirkung hervor. Der Zusatz eines Nitroderivats zum Ätzmittel verändert den Ätzeffekt, woraus zu schließen ist, daß die Färbungslamellen eine komplizierte Zus. besitzen. Am empfindlichsten ist eine Lsg. von 5%iger HNO_3, D. 1,3, in Isoamylalkohol. Ein Gemisch von einem Teil einer 4%igen HNO_3-Lsg. in Acetanhydrid und einem Teil Methyl-, Äthyl- oder Amylalkohol färbt bei einer Einwirkungsdauer von 7 bis 10 Minuten nur Troostit und

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 1524—1539.

Sorbit, nicht aber andere Arten. — Es wurde ferner festgestellt, daß die Härte der Kristalle, die für Austenit gehalten werden, nicht nur bei verschiedenen Mustern, sondern bei einem und demselben verschieden ist. Dann wurde die Struktur des C-reichen Stahls (1,9 Proz. C) im Zusammenhang mit seiner Härtung studiert. Es wurde gefunden, daß der in verschiedenen Momenten der Übergangsperiode gehärtete Stahl aus Sorbit und Cementit besteht. Bei hohen Temperaturen erhält man dunkle Kristalle auf hellem Hintergrund und Troostit, bei noch höheren helle Kristalle auf dunklem Hintergrund. Während des Abbrennens zerfällt der Martensit in Plättchen von Cementit und Troostit, der auf dem Cementit kristallisiert. In dasselbe Troostit verwandelt sich auch der Austenit. Bei der Erhöhung der Temperatur des Abbrennens erfolgt eine Rk.: Troostit + Cementit gehen in Ferrit + Cementit über, wobei die Cementitmenge erhöht wird. Zum Schluß bemerkt der Vf., daß, obwohl die Reagenzien viel empfindlicher als die früher angewendeten waren, doch alle Übergangsformen zwischen den Kristallen von Martensit, Austenit, Fer de Cance, Nickelstahl usw. festgestellt werden konnten. Es sei anzunehmen, daß alle Bestandteile des Stahls, die festen Lsgg. der Carbide und von C im Fe, in großen kristallinischen Aggregaten eines und desselben Systems kristallisieren können. *Lw.*

Georges Charpy und Louis Grenet. Über die Umwandlungstemperaturen von Stahlen [1]). — Zur Ermittelung von Umwandlungstemperaturen von *Stahl* sind die Bestimmungen des Wechsels physikalischer Eigenschaften (z. B. des elektrischen Widerstandes, der Thermoelektrizität, der Ausdehnung) am geeignetsten und der pyrometrischen Methode überlegen. Vff. stellen einen Vergleich der obigen 3 Methoden an und wiederholen selbst die Bestimmung der Ausdehnung. Während die thermoelektrische und dilatometrische Methode keine klare Übereinstimmung der Resultate liefern, harmonieren die Ergebnisse der Bestimmung des elektrischen Widerstandes und der Ausdehnung qualitativ und sogar quantitativ innerhalb der Fehlergrenzen. *Ba.*

Léon Guillet. Neue Untersuchungen über die Cementation der gewöhnlichen und spezieller Stahlsorten [2]). — Vf. hat gezeigt, daß ein Gemenge von Holzkohle und K_2CO_3 viel besser und regelmäßiger cementierend wirkt als Holzkohle allein. Die nach einiger Zeit eintretende Verminderung der Cementierungsgeschwindigkeit muß der Flüchtigkeit und Erschöpfung des Alkalisalzes zugeschrieben werden, nicht der Erschöpfung des N. Die in dem *Eisen* aufgelösten Elemente (Ni, Ti, Si, Al, Sn) verzögern die Cementierung, während die Elemente, welche sich im Zustande eines Doppelcarbids befinden, die Cementierung befördern. Das Eisen γ löst deutlich den C bei gewöhnlicher Temperatur. *Ba.*

Walter Hempel. Über einige Kohlenstoff- und Siliciummetalle und eine allgemein verwendbare Methode zur Kohlenstoffbestimmung in Metallen [3]). — Vf. berichtet über von Rucktäschel ausgeführte Versuche, die vor den Publikationen von Moissan über diesen Gegen-

---

[1]) Compt. rend. **139**, 567—568. — [2]) Daselbst **138**, 1600—1602; vgl. auch JB. f. 1903, S. 576. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 296—301, 321—325.

stand ausgeführt sind und eine Ergänzung zu dessen Arbeiten bilden. Es handelt sich in dieser Arbeit um Versuche zur Darst. von C-Metallverbb. Da mit den gewöhnlichen Hilfsmitteln des Laboratoriums sich hohe C-Stufen der Metalle schwierig herstellen lassen, so hat Vf. erst versucht, eine dem Spiegeleisen entsprechende Kohlenstoffeisenlegierung im Laboratorium zu bereiten. Feinverteiltes Fe wurde aus $Fe(OH)_3$ gewonnen, indem dieses durch Glühen in Fe_2O_3 und letzteres durch Reduktion mit H im Rose-Tiegel in Fe übergeführt wurde. Solches pulverförmige Fe wurde mit Kienruß in Preßform verwendet, und die Schmelzversuche wurden in nach einem besonderen Verfahren hergestellten Kohletiegeln ausgeführt, indem letztere in größere Graphittiegel eingesetzt und die Hohlräume mit Holzkohlenpulver ausgefüllt wurden. 4- bis 5stündiges Erhitzen von Fe mit überschüssigem C auf eine den Smp. des Schmiedeeisens nicht beträchlich übersteigende Temperatur gab keine C-Fe-Legierung von bekanntem Höchstgehalt an C. Bei anderen Versuchen, die eine Darst. von Mn-haltigem Roheisen bezweckten, schien entweder eine längere Erhitzungsdauer oder eine höhere Temperatur nötig. Schließlich wurde mit einer einfachen Vorrichtung unter Anwendung eines elektrischen Flammenbogens in CO- oder H-atm. die kohlenstoffreichste (etwa 5 Proz. C) Fe-Legierung erhalten. Durch Erhitzen von Kobaltoxyd und Weinstein im Hempelschen Gasofen wurde ein sehr hartes C-haltiges Metall erhalten, zu dessen C-Bestimmung die Methode der elektrischen Lsg. von Weyl benutzt wurde, da die anderen Methoden versagten. Auf diesem Wege wurde auch der C-Gehalt von Kobaltsorten des Handels ermittelt. Weitere Versuche befassen sich mit der C-Aufnahme bei einer den Smp. des Metalls nicht beträchtlich übersteigenden Temperatur, sowie bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens. Mehr als 8,45 Proz. C vermochte Co bei dieser Behandlung nicht aufzunehmen. Analoge Versuche beim Ni lehrten, daß auch dieses Metall große Neigung zur C-Aufnahme besitzt, allerdings wird C nicht gebunden, sondern ist als graphitischer C vorhanden. Die höchste Kohlungsstufe beträgt 6,25 Proz. C. Wird Platinschwamm mit Ruß im elektrischen Ofen geschmolzen, so vermag Pt bis zu 1,2 Proz. C aufzunehmen. Der C ist in graphitischer Form vorhanden, das Metall wird hierdurch spröde und brüchig. Vf. hat bei der C-Bestimmung im Pt eine Methode ausgearbeitet, die für alle in einfachen Mineralsäuren unlöslichen Metalle brauchbar ist und sich darauf gründet, daß solche Metalle mit der beinahe theoretischen Menge Königswasser beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 130° in Lsg. gehen. Das Rk.-Prod. besteht aus zum Teil auskristallisiertem Metallsalz, rückständigem C und Gasen, deren Analyse auf gasvolumetrischem Wege ausgeführt wurde. Die Menge des rückständigen C + dem C in den untersuchten Gasen liefert dann den C-Gehalt vom Pt. Das Cu vermochte 0,02 bis 0,03 Proz. C, Ag 0,02 bis 0,04 Proz. C, Au 0,31 bis 0,26 Proz. C, Mn 4,47 Proz. C, Cr 2,23 Proz. C und Wo 3,3 Proz. C aufzunehmen. Vom Ni und Co hat Vf. Si-Legierungen mit verschiedenem Si-Gehalt bereitet. Enthalten solche Legierungen bis zu 1,4 Proz. Si, so wird die C-Aufnahme nicht beträchtlich gehindert. *Tr.*

F. Wüst und P. Schlösser. Der Einfluß von Kohlenstoff, Silicium, Mangan, Schwefel und Phosphor auf die Bildung der Temper-

kohle im Eisen[1]). — Vff. fanden, daß die Temperkohle sich in reinem gekohlten *Eisen* ohne Einfluß anderer Beimengungen bildet. Die Größe der Ausscheidung ist eine Funktion der Temperatur und des C-Gehaltes. Die Umsetzung ist keine gleichmäßige. Ist die zur Umsetzung nötige Temperatur erreicht, so scheidet sich, gleichmäßig über das ganze Stück verteilt, die Temperkohle plötzlich aus. Ist Si zugegen, so tritt die Temperkohleausscheidung bei niedrigerer Temperatur und niedrigem C-Gehalt ein. Mn wirkt der Bildung von Temperkohle entgegen, noch stärker S, während P ohne Einfluß ist. *Tr.*

H. Catoni. Zur Untersuchung des Ferrosiliciums[2]). — Bisher studiert sind von verschiedenen Forschern von den *Eisen-Silicium*-Verbb. FeSi, $FeSi_2$, Fe_2Si und Fe_3Si_2. Um FeSi-Verbb. aufzuschließen, wird das sehr fein pulverisierte Material mit Na_2O_2 gemischt und im Cu-Tiegel bei kleiner Flamme erhitzt. Die Masse wird dann mit W. aufgenommen, mit HCl zur Trockne gedampft, SiO_2 abgeschieden, im Filtrat gelöstes Cu durch H_2S beseitigt und dann weiterhin Fe und Mn in üblicher Weise getrennt. Auf 0,5 bis 0,6 g Substanz verwendet man 7 bis 8 g Na_2O_2. Die genannte Methode hat bei Legierungen von 28 bis 80 Proz. Si gute Resultate ergeben. *Tr.*

Haas. Einiges über das chemische Verhalten von hochprozentigem Ferrosilicium[3]). — Vf. weist darauf hin, daß das bisher noch nicht in den Handel gebrachte *Kupferammoniumfluorid*, dessen Herstellung Kahlbaum-Berlin übernommen hat, 50%iges *Ferrosilicium* unter Cu-Abscheidung und heftiger Gasentw. löst. Sofern bei diesem Auflösen Kohlenwasserstoffe bzw. PH_3 nicht entweichen, ließe sich das Salz bei Ferrosilicium zur C- bzw. P-Bestimmung verwerten. Auf 80%iges Ferromangan wirkt das Salz nur sehr wenig ein. *Tr.*

J. Hörhager. Über titanhaltiges Holzkohlenroheisen von Turrach in Ober-Steiermark[4]). — Durch einen geringen Gehalt an Ti (bis 0,2 Proz. nach Rossi) wird die Qualität von *Eisen* und *Stahl* verbessert, jedoch sind die Entstehungsbedingungen dieses Ti-Gehaltes noch nicht völlig bekannt. Nach den Beobachtungen in Turrach, dessen Prodd. sämtlich Ti enthalten — ein im Kupolofen umgeschmolzenes Roheisen wies gerade 0,21 Proz. Ti auf —, sind für die Aufnahme des Ti im Fe geringe Windpressung (0,04 kg pro 1 qcm) und niedere Windtemperatur günstig. Basische, magnesiareiche Schlacken sind ebenfalls förderlich für die Reduktion der Titansäure zu freiem Ti. Die verbesserten Eigenschaften des Ti-haltigen Fe führt Vf. auf die Verwandtschaft des Ti zu den Gasen (O, N) zurück, die infolge derselben ausgeschieden werden, wodurch der Guß dichter wird. *Si.*

Léon Guillet. Über die Konstitution und die Eigenschaften von Vanadiumstahl[5]). — Vf. hat *Vanadiumstahle* mit 0,2 bzw. 0,8 Proz. C und einem Vanadiumgehalt (0 bis 10 Proz.) untersucht. Er unterscheidet 3 Gruppen von Stahlsorten, von denen die erste dieselbe Struktur wie C-Stahl hat, die zweite Perlit und ein spezielles Carbid aufweist und

---

[1]) Stahl **24**, 1120—1123. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 203—204; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 477—478. — [3]) Stahl **24**, 1315. — [4]) Österr. Zeitschr. Berg.- u. Hüttenw. **52**, 571—577; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1772—1773. — [5]) Compt. rend. **138**, 367—369.

die dritte allen C als Vanadiumcarbid oder Doppelcarbid von V und Fe enthält. Vf. bespricht dann von diesen Stahlsorten die mechanischen Eigenschaften und den Einfluß der Behandlung des Härtens usw. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Stahlsorten mit einem speziellen Konstituenten sehr bemerkenswerte Eigenschaften aufweisen. Nur solche Stahle, die weniger als 7 Proz. V enthalten, sind, abgesehen von der Preisfrage, einer industriellen Anwendung fähig. *Tr.*

Léon Guillet. Neue Untersuchungen über Vanadiumstahl [1]). — Diese Stahle sind sehr empfindlich bei der thermischen Behandlung und sind absolut heterogen. Vf. hat diese Stahle auf 900° erhitzt und dann langsam zum Erkalten gebracht. Die untersuchten Proben enthielten 0,1 bis 0,8 Proz. C und bis 10 Proz. V. Werden perlitische Vanadiumstahle in obiger Weise behandelt, so zeigen sie nicht mehr Zerbrechlichkeit als gewöhnliche Stahlsorten mit gleichem C-Gehalt, und bei gleicher Festigkeit sind sie weniger empfindlich gegen Bruch. Bei thermischer und mechanischer Behandlung sind sie besonders empfindlich. Stahle mit hohem V-Gehalt, deren C als Carbid vorhanden ist, sind heterogen. Praktisches Interesse bieten nur solche Stahle, die weniger als 7 Proz. V enthalten. *Tr.*

J. Meurant, Arlon, Belgien. Verfahren zur elektrolytischen Verzinkung von Eisen. [D. R.-P. Nr. 154492] [2]). — Den Zn-Lsgg. wird irgend eine Gummiart, wie Gummi arabicum, Arabin, Kirschgummi, Bassorin usw., zugesetzt. Man nimmt z. B. 5 kg einer 50 %igen $ZnCl_2$-Lsg. und gibt eine Lsg. von 10 l H_2O mit 1½ kg Na_2CO_3 hinzu. Ferner bereitet man eine zweite Lsg. von 3 kg NH_4Cl auf 20 l kochendes H_2O. Diese Lsg. versetzt man mit 6 kg Gummi arabicum. Hierauf gießt man beide Lsgg. zusammen und läßt sie ganz kurze Zeit aufkochen. Dann fügt man noch so viel H_2O hinzu, daß das Ganze 100 l Fl. bildet. Diese filtriert man und benutzt sie als Bad. *Bsch.*

O. Boudouard. Über die allotropischen Umwandlungen der Nickelstahle [3]). — Vf. untersucht den Einfluß des Ni-Gehaltes auf die Lage der Umwandlungspunkte. *Ba.*

J. O. Arnold und G. B. Waterhouse. Der Einfluß von Schwefel und Mangan auf Stahl [4]). — Eisensulfid ist, wie die chemische, physikalische und mikroskopische Prüfung lehrt, schädlicher als MnS. Das FeS schmilzt leichter als MnS, schwindet stark und veranlaßt leicht die Bildung von Membranen, die Ferritzellen einschließen, während das schwerer schm. MnS feste sphärische Körper bildet. Mn hindert das Aussaigern von Fe und Hardenit. Der Perlit in normal gekühltem *Manganstahl* ist ein Gemisch von granuliertem Perlit und nicht ausgesaigertem Ferrit. Im Mn-Stahl kann durch langsames Abkühlen der Ferrit vollständig ausgesaigert werden, wodurch allerdings die Haltbarkeit leidet. *Tr.*

Léon Guillet. Eigenschaften von Chromstahlen [5]). — Vf. hat 2 Reihen von *Chromstahlen*, von denen die eine wenig C, die andere 0,85 Proz. C enthielt, mikrographisch und mechanisch geprüft. In jeder

[1]) Compt. rend. **139**, 407—409. — [2]) Patentbl. **25**, 1620. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 772—779. — [4]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. **63**, 108—112; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1111. — [5]) Compt. rend. **139**, 426—428.

Reihe stieg der Cr-Gehalt bis 40 Proz. Nach ihrem Verhalten lassen sich diese Cr-Stahle in 4 Klassen einteilen. Vom industriellen Standpunkte sind die Stahle mit Doppelcarbid zu verwerfen, sie sind sehr brechbar, wenigstens die martensithaltigen Stahle. Ihre Härte ist sehr groß, doch können sie nur in besonderen Fällen verwendet werden. Von allen bisher untersuchten Martensiten besitzt derjenige von Cr die größte Härte. Deshalb finden gehärtete Perlitstahle zur Herstellung von Werkzeug Verwendung. *Tr.*

Léon Guillet. Eigenschaften und Konstitution der Molybdänstahle [1]). — Die untersuchten *Molybdänstahle* enthielten 0,2 bzw. etwa 0,85 Proz. C, der Molybdängehalt schwankte zwischen 0 und 15 Proz. Stahle mit wenig C lassen sich nicht mehr strecken, wenn sie 10 Proz. Mo aufweisen. Dasselbe gilt von solchen Sorten, die 0,85 Proz. C und 5 Proz. Mo enthalten. Die mikrographische Untersuchung führte zu denselben Ergebnissen wie bei Wolframstahl, nur ist viel weniger Mo als W nötig, um dieselbe Wirkung hervorzurufen. Mo vermehrt selbst, wenn es in geringer Menge vorhanden ist, die Bruchfestigkeit. Perlitische Stahle zeigen mit erhöhtem Mo-Gehalt eine erhöhte Elastizitätsgrenze, sie zeigen großen Widerstand gegen Stoß und sind sehr hart. Carbidstahle haben hohe Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze, sind sehr hart und verhalten sich bei verschiedener Behandlung wie die Wolframstahle. Die Molybdänstahle, deren Preis nicht viel höher als derjenige der Wolframstahle ist, dürften in gewissen Fällen die letzteren ersetzen. *Tr.*

Léon Guillet. Konstitution und Eigenschaften der Wolframstahle [2]). — Die *Wolframstahle* zerfallen in 2 Gruppen: 1. Die Perlitstahle, welche dem Kohlenstoffstahl analoge Eigenschaften zeigen, aber in dem Maße eine größere Bruchfestigkeit besitzen, in welchem sie wolframhaltig sind; sie unterliegen der Härtung in gleichem Sinne wie die Kohlenstoffstahle, aber mit größerer Intensität. 2. Die Stahle mit Doppelcarbid, deren Eigenschaften von ihrem Wolframgehalt nahezu unabhängig sind. — Die Härtung verwandelt sie in Martensitstahl, aber bei genügend großem Wolframgehalt bleibt ein Teil des Carbürs nicht gelöst. *Ba.*

L. L. de Koninck. Zur Wahl des Oxydationsmittels für Eisenoxydulsalze in Rücksicht auf die titrimetrische Bestimmung oder Trennung von Mangan [3]). — Für die Analyse ist es gleichgültig, welches Oxydationsmittel man benutzt. Soll *Eisen* nach der $SnCl_2$-Methode ermittelt werden, so wird man Chlorate oder Permanganate zweckmäßig als Oxydationsmittel verwenden; HNO_3 empfiehlt sich, wenn man Fe und Mn nach der Acetatmethode trennen will. Bei der Schaffnerschen oder Gallettischen Zinkbestimmungsmethode ist Brom angebracht, während es nicht brauchbar ist, wenn seine vollständige Entfernung nötig wird, da beim Kochen $FeBr_3$ unter Rückverwandlung in $FeBr_2$ Brom verliert, selbst in HCl-Lsg. Das von Reichardt zur Trennung von Br und J vorgeschlagene Verfahren, bei dem durch $FeCl_3$ das Jod

---

[1]) Compt. rend. 139, 540—542. — [2]) Daselbst, S. 519—521. — [3]) Bull. de l'Assoc. belge des chim. 18, 90—92; Ref. Chem. Centr. 75, II, 64.

frei gemacht und dann destilliert wird, ist nicht einwandfrei, da auch Brom frei wird. *Tr.*

Rodolfo Namias und Luigi Carcano. Über die jodometrische Bestimmung des Eisens in Oxydform[1]). — Vff. besprechen zunächst die Mängel, welche diejenigen Methoden aufweisen, bei denen man das *Eisen* erst durch Reduktionsmittel in die Oxydulform überführt und dann mit $KMnO_4$ titriert. Auch die von Mohr und Braun aufgefundene und von Fresenius als genau betrachtete Methode, die nach folgender Gleichung $Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2FeCl_2 + 2KCl + J_2$ eintritt, bietet nach den Versuchen der Vff. gewisse Ungenauigkeiten, da die Rk. gemäß der Gleichung $2FeCl_2 + 2HCl + J_2 = Fe_2Cl_6 + 2HJ$ umkehrbar ist. Vff. haben deshalb versucht, das nach der ersten Gleichung gebildete Jod dadurch unschädlich zu machen, daß sie die Fl. erhitzten und durch Einleiten von CO_2 das ausgetriebene Jod in einer vorgelegten JK-Lsg. zur Absorption brachten. Es wurde dann das übergegangene und das zurückgebliebene Jod bestimmt, doch waren die gefundenen Werte hierbei nicht ganz genau. Bessere Resultate erhielten sie jedoch, als sie mit einer kleinen Menge Chlf. den größten Teil des Jods entfernten. Bei der Bestimmung oxydieren sie die Fl. mit HNO_3, dunsten mit überschüssiger HCl zur Trockne, lösen den Rückstand in wenig HCl, verdünnen mit W. bis auf 1 bis 2 Proz. Fe, neutralisieren nahezu mit Na_2CO_3, machen mit konz. HCl wieder sauer, so daß die Fl. 5 bis 10 Proz. HCl enthält, schütteln mit 5 bis 10 ccm Chlf. aus, lassen 12 Stdn. im verschlossenen Kolben absitzen und titrieren dann in üblicher Weise das Jod. Gleichzeitig wird noch ein blinder Versuch ausgeführt. *Tr.*

A. Hollard. Jodometrische Bestimmung des Eisens in Oxydform[2]). — Vf. macht Namias und Carcano[3]) gegenüber seine Prioritätsansprüche geltend. Er hat ursprünglich unter Zuhilfenahme von Chlf. gearbeitet, letzteres später aber durch CS_2 ersetzt, da bei CS_2 die Rk. in $^1/_2$ Stde., bei Anwendung von Chlf. aber erst nach langer Zeit vollendet ist. *Tr.*

N. Tarugi und S. Silvatici. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Eisens auf volumetrischem Wege[4]). — Eine bestimmte $FeCl_3$-Menge braucht bis zur Entfärbung in Ggw. von Rhodanat eine bestimmte Menge Kaliumoxalat. Rhodanat dient hierbei nur als Indicator. 1 Mol. $FeCl_3$ braucht 3 Mol. Oxalat. Der Farbenumschlag liegt von Rot nach Gelbgrün, und man verwendet am besten eine Vergleichslsg., indem man zu 5 ccm einer $^1/_{10}$ n-$FeCl_3$-Lsg. nach Zusatz einiger Tropfen Rhodanatlsg. 15 ccm $^1/_{10}$ n-Kaliumoxalatlsg. bis zur gelbgrünen Färbung zufügt. Die Oxalatlsg. wird aus 18,4 g $C_2O_4K_2 + H_2O$ in 1 l W. bereitet und mit 3,16 $^0/_0$ iger $KMnO_4$-Lsg. kontrolliert. Die Rhodanlsg. wendet man am besten in $^1/_{10}$ n-Lsg. an. Zur Bestimmung wird das Fe in salzsaurer Lsg. mit HNO_3 oder $KClO_3$ oxydiert, den Säureüberschuß neutralisiert man, füllt das Filtrat auf ein bestimmtes Vol.

[1]) Monit. scientif. **18**, 254—255; Boll. chim. farm. **43**, 54—56. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 904—905; Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 220. — [3]) Monit. scientif. **18**, 254; vgl. vorstehendes Ref. — [4]) Boll. chim. farm. **43**, 637—641; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 1341—1342.

auf und titriert in einem aliquoten Teile mit der Oxalatlsg. 1 ccm der letzteren entspricht 0,001 866 73 g Fe. Bei Eisenerzen wendet man 2 bis 3 g an. Man kann dann in derselben Probe auch die Bestimmungen von W, Si und Mn ausführen. *Tr.*

L. Fricke. Fluorbestimmung in der Martinschlacke[1]). — Vf. schmilzt 5 g fein zerriebene Martinschlacke mit K_2CO_3 und kocht die wäss. Lsg. der Schmelze, welche KF, sowie kieselsaures und phosphorsaures Kalium enthält, zur Entfernung von SiO_2 und P_2O_5 erst mit $CO_3(NH_4)_2$, dann mit einer Lsg. von $Zn(OH)_2$ in NH_3. Zum Schluß dampft man ein, trocknet bei 120°, nimmt den Rückstand mit W. auf, filtriert, wäscht mit 2%iger K_2CO_3-Lsg. nach, fügt zum Filtrat $CaCl_2$, treibt nach dem Ansäuern mit Essigsäure die CO_2 durch Erwärmen aus, macht dann mit KOH alkalisch und säuert von neuem schwach mit Essigsäure an. Der hierbei ausgeschiedene Niederschlag besteht aus $CaF_2 + Ca_3P_2O_8$, er wird gesammelt, geglüht und gewogen. Den F-Gehalt bestimmt man indirekt durch Bestimmung von P_2O_5. *Tr.*

S. S. Knight. Eine rasche Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Eisen durch Entwickelung[2]). — Vf. hat, da die von Walters und Miller empfohlene Methode zu zeitraubend ist, folgendes Verfahren vorgeschlagen. Er mischt 2 g der zu untersuchenden Probe mit 1 g reinstem Fe-Staub, dessen S-Gehalt vorher ermittelt ist, bringt das Ganze in einen Porzellantiegel und bedeckt das Gemisch mit 1 g reinstem Fe-Staub und schließlich mit einem kleinen Stück eines quantitativen Filters. Nach dem Verschließen des Tiegels mit dem Deckel wird der Tiegel mit einer guten Gebläselampe 10 Min. erhitzt und nach dem Erkalten der Tiegelinhalt in einer Entw.-Flasche mit HCl zersetzt. Die entwickelten Gase werden in üblicher Weise gewaschen und in einer ammoniakalischen $CdCl_2$-Lsg. zur Absorption gebracht, die nach der Absorption mit Jodlsg. titriert wird. Die Resultate nach dieser Methode sind genau, und die Methode erfordert weniger Zeit als andere Verfahren. *Tr.*

Allen P. Ford und Ogden Willey. Die Bestimmung von Schwefel in Eisen[3]). — Vff. weisen darauf hin, daß die zuweilen von Handelschemikern bei solchen Bestimmungen ermittelten Werte deshalb zu niedrig gefunden werden, weil es solchen Analytikern an der nötigen Erfahrung fehlt. Die Fehler rühren daher seltener von ungenügenden Methoden her. Die Evolutionsmethode soll man z. B. nicht bei Eisensorten von verschiedenen und unbekannten chemischen und physikalischen Eigenschaften, sowie nie bei Schiedsanalysen benutzen. Aber auch bei der Oxydationsmethode sind gewisse Vorsichtsmaßregeln zu berücksichtigen. So muß man, wie entsprechende Versuche der Vff. lehren, das Auflösen der Eisenspäne immer in einem mit Uhrglase bedeckten Becherglase vornehmen. Unterläßt man dies, so fallen die Resultate niedriger aus. Man soll daher die Substanz so in Lsg. bringen, daß die Lsg. langsam geschieht und die entwickelten Gase so lange als möglich mit den oxydierenden Agenzien in Berührung bleiben. Auch

[1]) Stahl 24, 889—890. — [2]) Amer. Chem. J. 32, 84—85. — [3]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 801—808.

ist die richtige Menge von NH_4Cl nach dem Lösen des Rückstandes in HCl kurz vor dem Filtrieren von Wichtigkeit, da hiervon die Fe-freie Fällung von $BaSO_4$ abhängig ist. Auch scheint, soweit die Versuche der Vff. es erkennen lassen, die Fällung des $BaSO_4$ nach der von Küster und Thiel verbesserten Lungeschen Methode gute Resultate zu geben. Das von Noyes und Helmer empfohlene Verfahren hat vor der Oxydationsmethode manche Vorteile voraus, doch werden diese durch der Methode anhaftende Nachteile aufgehoben. Die von Bamber (1894) veröffentlichte Methode halten Vff. hingegen für sehr empfehlenswert, sie gibt gute Resultate, läßt sich bei vielen Eisensorten leichter ausführen als die gewöhnliche Oxydationsmethode, auch ist keine Gefahr dabei vorhanden, daß die trockene Masse S aus der Flamme aufnimmt. *Tr.*

H. B. Pulsifer. Eine vollständig neue Methode zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl[1]). — Die beiden Methoden, von denen man annimmt, daß sie die besten Resultate geben, sind die HNO_3-Methode und die Bambersche Methode. Da diese Methoden jedoch für technische Prodd. noch manchen Nachteil aufweisen, so hat Vf. ein neues rasches Verfahren ausgearbeitet, bei dem man vom Abwägen der Probe bis zur Fällung des $BaSO_4$ nicht mehr als 20 Min. Zeit benötigt. Die *Eisen-* oder *Stahlprobe* wird in Chlorsäure, Flußsäure und Salzsäure gelöst, der hierbei verbleibende Rückstand nach dem Filtrieren mit Na_2O_2 geschmolzen, die Schmelze in W. und HCl gelöst. Gleichzeitig kocht man das obige Filtrat, um HF auszutreiben, vereinigt beide Fll. und fällt den S als $BaSO_4$. Das oben erwähnte Lösen erfolgt schnell, der SiO_2-freie Rückstand läßt sich schnell absaugen, nur das Austreiben der HF erfordert einige Zeit. Vf. gibt bei Ausführung dieser Bestimmung 0,2 bis 0,5 g Substanz in ein Jenenser Glas, befeuchtet mit W., fügt 20 ccm $HClO_3$ (1,12) und sehr wenig HF hinzu und nach kurzer Zeit noch 5 ccm starke HCl, dann bedeckt man mit einem Uhrglase, kocht auf, filtriert, gibt zum Filtrat 20 ccm starke HCl, kocht ein, bis die Fl. ölig wird und ihr Vol. unter 10 ccm liegt, gibt dann die Lsg. des aufgeschlossenen Rückstandes hinzu und fällt $BaSO_4$ in der etwa 100 ccm betragenden Fl.-Menge. Die Methode ist sehr genau und rasch auszuführen. Der einzige Nachteil ist noch der hohe Preis der Chlorsäure im Handel, doch dürfte sich dieser bald bei genügender Nachfrage herabmindern lassen. *Tr.*

L. Fricke. Schwefelbestimmung im Roheisen und Stahl durch Titration mit Jod und Thiosulfatlösung[2]). — In teilweiser Anlehnung an die Methode von A. Kleine[3]) verfährt Vf. so, daß er im Zersetzungskolben die abgewogene *Stahl-* oder *Roheisenmenge* mittels HCl zersetzt und den hierbei entwickelten H_2S in einer Cadmiumacetatlsg. zur Absorption bringt. Zur Kondensation der W.- und HCl-Dämpfe ist mit dem Zersetzungskolben ein Rückflußkühler verbunden. Die letzten Spuren von H_2S werden aus dem Kolben durch CO_2 ausgetrieben. Zur Titration gibt man überschüssige Jodlsg. zum CdS, säuert mit HCl an und titriert mit $Na_2S_2O_3$ zurück. *Tr.*

[1]) Chem. News 90, 230—231. — [2]) Stahl 24, 890—891. — [3]) JB. f. 1903, S. 584.

Hjalmar Braune. Rasche Stickstoffbestimmung in Stahl und Eisen [1]). — Das *Eisen* wird in HCl gelöst; der vorhandene N geht in NH_4Cl über, NH_3 wird in einem näher beschriebenen Destillationsapp. abdestilliert und mit Neßlerschem Reagens im Destillat kolorimetrisch bestimmt. Die Normallsg., die beiläufig dem N-Gehalt in Tausendsteln eines Proz. entspricht, muß für jede Probe frisch hergestellt werden. Die Genauigkeit ist 0,001 Proz. N. *Dz.*

J. S. Rowland und Llewellyn J. Davies. Methode zur Bestimmung von Phosphor in Eisenerzen [2]). — Das Erz wird durch Glühen mit P-freier Magnesia aufgeschlossen und durch Kochen mit verd. HNO_3 aller P in Lsg. gebracht. Vom Ungelösten wird abfiltriert und der P nach einer von J. O. Handy [3]) angegebenen Methode bestimmt, die Vff. etwas modifiziert anwenden. *Si.*

A. Müller. Zur Kohlenstoff- und Schwefelbestimmung in Stahl und Eisen [4]). — Vf. hat versucht, den für Hüttenlaboratorien üblichen Corleis-App., der sehr viel Raum in Anspruch nimmt, so zu modifizieren, daß derselbe trotz Raumersparnis allen Verhältnissen Rechnung trägt. Vf. hat die sog. „schiefe Anordnung“, die schon Corleis vorgeschlagen hat, beibehalten und verwendet anstatt einer Verbrennungsröhre die von Ledebur eingeführte Pt-Schleife, die allerdings eine andere Form erhält. Diese Pt-Kapillare schließt sich unmittelbar an den Entw.-Kolben an und wird durch einen Breitbrenner erhitzt. Die Kapillare steht dann weiterhin mit einem besonderen Trockenapp. in Verb., der mit Phosphorschwefelsäure und P_2O_5 beschickt ist. Um die lästigen Schläuche für eine Kühlvorrichtung möglichst zu umgehen, hat Vf. ein Rohrstativ verwendet, welches gleichzeitig die Ab- und Zuflußröhre bildet. Vom Kühler fließt das W. in das Stativ und wird unten zum Abfluß abgeführt. Der Corleissche Kolben läßt sich auch für die S-Bestimmung benutzen, die Gase passieren dann einen kleinen Verbrennungsofen und gelangen dann in eine Cd-Acetatlsg. Auch hier empfiehlt sich die von Corleis vorgeschlagene schiefe Anordnung, an Stelle der Pt-Kapillare tritt eine Quarzkapillare, die Trockenröhren fallen weg. *Tr.*

Gilbert Thomas Morgan. Die Kohlenstoffbestimmung durch Oxydation mit Chromsäure [5]). — Vf. weist auf Grund seiner Versuche darauf hin, daß man sowohl bei C-Bestimmung in Carbonaten als auch bei derjenigen nach Ullgren H_2SO_4 zweckmäßig durch H_3PO_4 ersetzen kann. Bei der Bestimmung des Gesamt-C in *Gußeisen* nach letztgenannter Methode wird unter diesen Bedingungen vermieden, daß irgend welche Säuredämpfe in das Absorptionsrohr gelangen können. Um in *Ferromangan* den C zu ermitteln, kann derselbe entweder mit Kupfersulfat oder mit Cu-Ammoniumchloridlsg. gefällt und dann mit H_3PO_4 und CrO_3 oxydiert werden. Die Dest. führt man 1 Stde. lang aus, indem man die Temperatur des Metallbades während der Operation allmählich bis auf 260° ansteigen läßt. *Tr.*

---

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. 52, 491. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 1186—1187. — [3]) Amer. J. Analytical and Applied Chemistry 1892: vgl. JB. f. 1892, S. 2521. — [4]) Chemikerzeit. 28, 795—796; Zeitschr. angew. Chem. 17, 1453—1454. — [5]) Chem. Soc. J. 85, 1004—1005.

H. K. Zur kolorimetrischen Kohlenstoffbestimmung des Stahls [1]. — Bei der kolorimetrischen C-Bestimmung des *Stahls* ist ein vorheriges Ausglühen der Probe notwendig. Vf. zeigt nun an Beleganalysen, daß man bei der kolorimetrischen Methode um etwa 0,1 Proz. zu niedrige Werte erhält, wenn man nach Erhitzen auf 1200° in der Luft erkalten läßt, und erklärt dies durch Entweichen gasförmiger Härtungskohle. Dieser Übelstand fällt weg, wenn man nach Erhitzen auf 1200° im Ofen erkalten läßt. *Tr.*

Kolorimetrische Kohlenstoffprobe und Kugelprobe [2]. — Es handelt sich in dieser Arbeit um Versuche, die J. A. Brinell ausgeführt hat, um den Einfluß der Glühtemperatur auf die Kohlenstoff- und Kugelprobe bei *Stahl* mit verschiedenem C-Gehalt zu ermitteln. Die graphisch zur Anschauung gebrachten Versuchsergebnisse lehren, daß bei hohem C-Gehalt infolge verschiedenen Ausglühens die Abweichungen sehr groß sein können. Stahlsorten von mittlerem C-Gehalt haben 750° als passende Glühtemperatur, härtere und weichere Stahlsorten haben zum Ausglühen die Temperatur 850° nötig. Ist die Glühtemperatur zu niedrig, so wird im Stahl vorhandene Härtungskohle nicht in Carbidkohle übergeführt, ist sie zu hoch, so wird Härtungskohle gebildet, die beim nachherigen Abkühlen nicht wieder vollständig in Carbidkohle zurückgeht. Am besten verwendet man einen Muffelofen oder elektrischen Ofen und kontrolliert die Temperatur mit einem Chatelierschen Pyrometer. *Tr.*

J. Thill. Verbesserung der Drown- und Shimerschen Methode zur Bestimmung des Siliciums in Eisensorten [3]. — Die genannte, in Eisenhüttenlaboratorien allgemein angewandte Methode erfordert viel Zeit, weil man das Abdampfen auf dem Wasserbade ausführen muß, da, wenn dasselbe über freier Flamme geschieht, heftiges Stoßen und Verspritzen der Fl. eintritt. Durch einen einfachen Zusatz von Chlorammonium vermeidet Vf. den letztgenannten Übelstand und kann somit eine Si-Bestimmung im *Roheisen* in 1 Stde. fertig stellen. Vf. behandelt zu diesem Zwecke 1 bis 2 g Eisen mit 50 bis 70 ccm nachstehender Lsg. in einem mit Uhrglase bedeckten Becherglase über einer Bunsenflamme bis zum Auftreten der H_2SO_4-Dämpfe, gibt nach dem Erkalten 100 ccm W. zu, erwärmt, um die Sulfate zu lösen, filtriert und wäscht mit heißem W., dann mit 10 ccm erwärmter verd. HCl und schließlich wieder mit heißem W. Filter und Niederschlag werden dann feucht verkohlt, und der Rückstand wird im Muffelofen geglüht. Obige Lsg. bereitet man, indem man 1 l konz. H_2SO_4 mit dem gleichen Vol. W. verdünnt und nach dem Erkalten 1 l HNO_3 (1,4), sowie eine Lsg. von 240 g NH_4Cl in 1 l hinzugefügt. *Tr.*

S. Burmann. Über Titanbestimmung in Eisenerzen [4]. — 1 g der Probe, von *Eisen* mit über 8 bis 10 Proz. Ti 0,5 g, wird fein gerieben, in einem Porzellanschiffchen etwa $^3/_4$ Stdn. lang in einer schwer schmelzbaren Glasröhre im Wasserstoffstrome erhitzt. Man läßt im H-Strome erkalten, versetzt mit 8 bis 10 ccm HCl und 200 ccm W., wobei Fe

[1]) Stahl **24**, 1070. — [2]) Daselbst, S. 1367—1368. — [3]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 552—553. — [4]) Nach Teknisk Tidskrift; Ref. Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **51**, 743.

sich löst, Ti ungelöst zurückbleibt. Man filtriert, verascht im Pt-Tiegel, schmilzt mit der 10fachen Sodamenge, behandelt die Schmelze mit W. in einer Platinschale, filtriert und wäscht mit sodahaltigem W. Der Niederschlag wird vom Filter in ein Becherglas gespritzt, das Filter im Pt-Tiegel verbrannt. Durch Erwärmen mit HCl geht Ti in Lsg.; man fällt mit NaOH-Lsg., filtriert, wäscht, verbrennt das Filter im gleichen Pt-Tiegel, schmilzt 1 Stde. mit 10 g $KHSO_4$, löst in etwa 400 ccm W., setzt 10 g Alkalibisulfit zu, wodurch Fe_2O_3 zu FeO reduziert wird. Man filtriert, neutralisiert mit Alkali bis zur schwach sauren Rk., setzt Na- oder NH_4-Acetat zu und fällt heiß flockiges Titansäurehydrat. Beim Filtrieren setzt man noch etwas Bisulfit zu; der Niederschlag enthält etwas Pt. Eine Korrektur erfolgt am besten durch Wägen des Pt-Tiegels vor und nach dem Schmelzen. *Dz.*

A. Gutbier. Über die quantitative Bestimmung des Eisens neben Zirkon nach Rivot[1]). — Vf. hatte von G. Hüller die Verwendbarkeit der Rivotschen Methode zur quantitativen Bestimmung des Fe neben Zr prüfen lassen. Diese Arbeit hat von seiten Daniels insofern eine Kritik erfahren, als genannter Forscher die erwähnte Methode als unbrauchbar bezeichnet. Vf. hat nun die Hüllerschen Bestimmungen kontrollieren lassen und die Angaben vollständig bestätigt gefunden. *Tr.*

H. Procter Smith. Eine modifizierte Form der Persulfatmethode zur Manganbestimmung in Eisen und Stahl[2]). — 0,2 g der *Eisen-* oder *Stahlprobe* werden in 10 ccm HNO_3 (D. 1,2) gelöst, 10 ccm 0,01-$AgNO_3$-Lsg. hinzugefügt und 1 g festes Ammoniumpersulfat unter gelindem Erwärmen in Lsg. gebracht. Nach dem Abkühlen wird die Lsg. in eine Porzellanschale gegossen und mit einer Arsenlsg., die im Liter 5 g As_2O_3 und 15 g $NaHCO_3$ enthält, titriert, bis die Rosafarbe der Lsg. mattgrün geworden ist. Die As-Lsg. wird mit einer in derselben Weise hergestellten Fe-Lsg. mit bekanntem Mn-Gehalt eingestellt. Die Genauigkeit der Methode steht den bekannten Mn-Bestimmungsmethoden nicht nach, zeichnet sich aber durch ihre Schnelligkeit aus. *Si.*

Emile Jaboulay. Bestimmung des Chroms im Stahl[3]). — Seinem Verhalten beim Lösen entsprechend, behandelt man den *Stahl.* Löst sich der Stahl, wenn er (1 g) mit 40 ccm HNO_3 (1,2) gekocht wird, schnell und ohne Rückstand, so fügt man zur sd. Lsg. eine konz. $KMnO_4$-Lsg., bis nach 2 Min. langem Erhitzen eine bleibende MnO_2-Abscheidung entsteht, verdünnt alsdann und filtriert. Erhält man beim Lösen einen schwarzen Rückstand, so wird mit $KMnO_4$ gekocht, bis dieser verschwindet, man füllt dann mit HNO_3 (1,2) auf 40 ccm und verfährt wie oben. Wird Stahl bei der geschilderten Behandlung nicht gelöst, so behandelt man ihn mit HNO_3 (1,1), konzentriert die Lsg. auf 10 ccm und verfährt nach Zusatz von 30 ccm HNO_3 (1,2) wie oben. Zu den filtrierten Lsgg. gibt man hierauf aus der Bürette H_2O_2 (entsprechend 1,5 g $KMnO_4$ im Liter), bis die Lsg. grünblau sich färbt, setzt dann noch 1 bis 2 ccm H_2O_2 hinzu und titriert mit $KMnO_4$ zurück. Behufs Einstellung wird das gleiche Vol. H_2O_2 mit 25 ccm HNO_3 und 250 ccm W.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 257—258; vgl. auch JB. f. 1903, S. 582. — [2]) Chem. News 90, 237. — [3]) Rev. génér. d. Chim. pure et appl. 6, 468—469; Ref. Chem. Centr. 75, I, 318—319; vgl. auch JB. f. 1903, S. 616.

unter Zusatz von Mangannitrat titriert. Ferner titriert man eine Lsg. von 2,823 g $K_2Cr_2O_7$ im Liter (1 ccm = 1 mg Cr) nach Reduktion mittels H_2O_2 und ermittelt den Titer der $KMnO_4$-Lsg. *Tr.*

F. Ibbotson und R. Howden. Bestimmung des Chroms im Stahl[1]). — Nach Marshall findet die Oxydation des Chroms durch Persulfat allein schon statt, jedoch beschleunigt Zusatz von Silbersalz die Rk. Bei strikter Innehaltung der von den Vf. ausführlich angegebenen Arbeitsweise lassen sich solche Schwierigkeiten der Analyse, wie teilweise eintretende Reduktion der gebildeten Chromsäure bei der völligen Zers. des Persulfats durch anhaltendes Kochen der Lsg., vermeiden. Nach vollendeter Oxydation des Chroms wird die Lsg. mit einem Überschuß von Ammoniumacetat versetzt und die Chromsäure als Bleichromat gefällt. Dieses wird gut ausgewaschen, in HNO_3 (D. 1,2) wieder gelöst, mit überschüssigem $FeSO_4$ versetzt und mit $^1/_{20}$ n-$KMnO_4$ titriert. *Si.*

Frederick Van Dyke Cruser und Edmund H. Miller. Die Bestimmung von Molybdän in Stahl und stahlbildenden Legierungen[2]). — Vff. bezwecken mit ihrer Untersuchung den Grund für die Differenzen bei den verschiedenen zur Molybdänbestimmung dienenden Methoden zu ermitteln und, wenn möglich, eine Methode auszuarbeiten, die rasch und genau sich ausführen läßt und nicht beeinflußt wird von den Verunreinigungen im Molybdänstahl oder von zugesetzten Metallen. Die Schwierigkeit der *Molybdänbestimmung* liegt in der Trennung des Mo von Fe. Man kann entweder hierbei Fe als $Fe(OH)_3$ fällen oder man fällt Mo als Sulfid. Nach der Trennung des Fe vom Mo kann man Mo nach 3 Methoden bestimmen. Entweder red. man es und titriert mit $KMnO_4$, oder man fällt es als Bleimolybdat, oder man wägt es als Trisulfid. Vff. ermitteln nun zunächst die Bedingungen für die Fällung des Mo als Bleimolybdat, besprechen dann die Trennung von Fe und Mo durch Fällung als Mo-Trisulfid mittels H_2S unter Druck und Titration mit $KMnO_4$, ferner die Trennung, bei der Fe durch NaOH als $Fe(OH)_3$ gefällt und dann Mo mit $KMnO_4$ titrimetrisch bestimmt wird. Bei einer anderen Methode wurde mit NH_4OH gefällt, ohne durch Erhitzen das NH_3 auszutreiben, und dann mit $KMnO_4$ titriert. Ferner wurde mit NaOH das Fe gefällt und Mo in Bleimolybdat übergeführt. Um festzustellen, welchen Einfluß fremde Metalle auf die verschiedenen Methoden ausüben, wurden dieselben mit Fe, Mo-Lsgg., denen V, Wo, Ur und Cr zugefügt war, ausgeführt. Vff. kommen nun auf Grund ihrer Versuche zu folgenden Schlüssen. Mo kann aus saurer Lsg., die Fe enthält, durch H_2S unter Druck vollständig gefällt werden. Die Fällung enthält etwas mechanisch beigemengtes Fe, das durch NH_4OH entfernt werden muß. Dieser Weg ist genauer, als wenn man NaOH oder NH_4OH zur Trennung verwendet. Durch die letztgenannten Reagenzien erhält man zu hohe Resultate bei der Mo-Bestimmung infolge der Bildung von Ferrimolybdat, welches in geringer Menge in überschüssigem Alkali löslich ist. Mit NaOH ist die Trennung genauer als mit NH_4OH. Wird bei Verwendung von NH_3 der Überschuß ausgekocht, so vermehrt sich die Menge des als Ferrimolybdat gefällten Mo in dem Verhältnis vom Fe : Mo. Ist dieses 50 : 1, so wird praktisch

[1]) Chem. News 90, 320—321. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 675—695.

alles Mo mit Fe gefällt. Die Bestimmung des Mo durch Fällen mit Pb-Acetat und Wägen des Pb-Molybdates ist ebenso genau wie die Methode der Reduktion und Titration mit $KMnO_4$, doch dauert sie länger als die Titration. Ist V, Ur oder W neben Mo und Fe vorhanden, so sind diese vom Mo durch NaOH oder NH_4OH nicht zu trennen, während, wenn man Mo in saurer Lsg. mit H_2S unter Druck behandelt, V und Ur nicht stören, da sie in Lsg. bleiben; W kann man durch Zusatz von Weinsäure in Lsg. halten. Cr stört bei keiner Methode, doch ist das H_2S-Verfahren vorzuziehen. Wenn man erst Mo als Sulfid fällt, dieses dann red. und schließlich mit $KMnO_4$ titriert, so erhält man gute Resultate, die auch durch Beimengungen nicht beeinflußt werden. Für Molybdänstahl schlagen Vff. vor, das Metall in einem Säuregemisch (500 ccm konz. HNO_3, 150 ccm konz. H_2SO_4 und 1500 ccm W.) zu lösen und bis zum Auftreten der SO_3-Dämpfe abzudampfen. Nach dem Erkalten bringt man das Salz durch Kochen mit W. in Lsg., gibt die Lsg. in eine Druckflasche, fügt einige ccm konz. H_2SO_4 hinzu, leitet H_2S ein, erhitzt die verschlossene Flasche bei 100° 1 bis 2 Stdn., sammelt das Sulfid im Gooch-Tiegel, wäscht mit verd. H_2SO_4, die mit H_2S gesättigt ist, nach, behandelt das Sulfid mit einer Mischung von 10 ccm konz. HCl und 5 ccm konz. H_2SO_4, dampft bis zum Auftreten der SO_3-Dämpfe ein, kühlt ab, verdünnt mit W. und fällt mit NH_3 das Fe. Das angesäuerte Filtrat läßt man dann einen Reduktor passieren und titriert schließlich Mo mittels $KMnO_4$. Ähnlich gestaltet sich die Analyse beim Ferromolybdän. Bei Molybdänmetall löst man erst mit dem oben genannten Säuregemisch, verdünnt mit W., filtriert, verbrennt das Filter nach dem Befeuchten mit HNO_3 im Pt-Tiegel und schmilzt den Rückstand mit Kaliumpyrosulfat. Die Schmelze löst man in W. und gibt die Lsg. zu dem ersten Filtrat. Ist W zugegen, so scheidet sich W teilweise als Wolframsäure beim Abdampfen der Säurelsg. aus. Das Trioxyd von W ist in Säuren ziemlich löslich, entgegen verschiedenen Literaturangaben. Man setzt in Ggw. von Wolfram nach dem Abdampfen der Säure einige Gramm Weinsäure zu, erhitzt zum Sieden und filtriert dann in die Druckflasche. *Tr.*

E. Kuklin. Bestimmung des Wolframs im Wolframstahl und im Ferrowolfram[1]). — Diese neue titrimetrische Methode beruht darauf, daß *Metawolframsäure*, die durch Einw. von Säuren auf Wolframate in Ggw. von Phosphorsäure sich bildet, durch überschüssiges Zn bis zu WO_2 red. wird und letzteres sich mit $KMnO_4$ in WO_3 überführen läßt: $5\,WO_2 + Mn_2O_7 = 5\,WO_3 + 2\,MnO$. Um im *Stahl Wolfram* zu bestimmen, löst man 2 g desselben in einem Gemisch aus gleichen Teilen H_2SO_4 (1,84) und H_3PO_4 (1,70) und der 3 fachen W.-Menge unter zeitweiligem Zusatz von $KMnO_4$-Lsg. Die Hälfte der erkalteten Lsg. versetzt man hierauf mit etwa 200 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und 40 g Zinkspänen. Sobald die Lsg. die Farbe von Portwein erlangt, läßt man im CO_2-Strome erkalten und titriert nach dem Abfiltrieren des Zn mit $KMnO_4$. Hierdurch erfährt man die Menge von Fe und Wolframoxyd. In der anderen Hälfte der Fl. bestimmt man die Fe-Menge und berechnet dann aus der Differenz die Wolframmenge. Ermittelt man das Fe nach der

[1]) Stahl 24, 27.

bekannten Methode von Reinhardt, so kann man die schwierige Erkennung des Endpunktes durch Benutzung einer $SnCl_2$-Lsg. von bekanntem Gehalt vermeiden. Bei Ferrowolfram schließt man 0,5 g fein zerriebenes Material auf, indem man dieses zunächst in bei niederer Temperatur geschmolzenes Ammoniumnitrat einträgt, die entstehenden Nitrate durch Erhitzen in Oxyde verwandelt und sie mit Kaliumnatriumcarbonat schmilzt. Die Schmelze wird hierauf mit obigem Säuregemisch behandelt, und man titriert dann, wie oben beschrieben. Auch mit entwässertem $NaHSO_4$ kann man Ferrowolfram aufschließen. Die Schmelze wird mit W. erhitzt und das nach Zufügen von Na_2CO_3-Lsg. entstandene Natriumwolframat mit obigem Säuregemisch behandelt. *Tr.*

A. J. Dumansky. Kolloidales Eisenhydroxyd [1]). — Das kolloidale *Eisenhydroxyd* wurde durch Sättigen einer Lsg. von Fe_2Cl_6 durch $(NH_4)_2CO_3$ bis zum Moment, wo der entstehende Niederschlag sich nur schwer auflöste, erhalten und durch Dialyse gereinigt. Die erhaltene Lsg. enthielt in einem Liter 5,3 g Fe_2O_3. Fe-Ionen waren nicht vorhanden. Cl wurde als Verunreinigung gefunden, wahrscheinlich in Verb. mit NH_3. Bei der Elektrolyse und auf Zusatz von Elektrolyten wie $Ba(OH)_2$, KCNS, HCl, $ZnSO_4$, $NaC_2H_3O_2$ usw. wird die kolloidale Lsg. koaguliert. Hg-Salze, z. B. $Hg(NO_3)_2$, $HgNO_3$, rufen keine Koagulation hervor, ebenso wie Fe_2Cl_6. Die Hg- und Cu-Salze geben einen Teil ihrer Säurereste an das Fe ab und bilden selber komplexe Kolloide. Eine ammoniakalische CuO-Lsg. fällt das Kolloid zusammen mit dem CuO, bei Ggw. von Oxysäuren (Wein- oder Citronensäure) wird beim Erwärmen CuO zu Cu_2O reduziert. Ähnlich verhält sich eine ammoniakalische Ag_2O-Lsg. Beim Kochen des Kolloids mit Fehlingscher Lsg. fällt es mit Cu_2O zusammen aus. *Lw.*

John Geddes Mc Intosh. Ein neuer Prozeß zur Bereitung von Venetianischem Rot [2]). — Erhitzt man ein inniges Gemisch von PbO_2 und entwässertem $FeSO_4$ in mol. Mengen, so tritt folgende Rk. ein: $2FeSO_4 + 2PbO_2 = 2PbSO_4 + Fe_2O_3 + O$. Wird MnO_2 anstatt PbO_2 angewandt, so entsteht Fe_2O_3 neben wasserlöslichem $MnSO_4$. *Tr.*

Martin Freund. Über eine eigenartige Zerstörung von Wasserleitungsröhren [3]). — Es handelt sich um den Nachweis der Zerstörungsursache eines eisernen Wasserleitungsrohres, welches an den Rändern der zerfressenen Stellen eine dichte dunkelgraue, graphitartige weiche Masse aufwies. Vf. hat diese graphitartige Masse, sowie auch unangegriffenes, dem Rohre entnommenes Fe analysiert. Es ergab sich bei diesen Analysen, daß die Gesamtmenge von H_3PO_4 und SiO_2 dem Fe entstammt und daß von diesen Säuren nichts aus dem umgebenden Erdreich in die korrodierten Massen hinein gelangt ist. Der Erdboden schien also an der starken Veränderung des Gußeisens ohne weiteres nicht schuld zu sein, und Vf. glaubt, daß die Zerstörung unter dem Einflusse vagabundierender elektrischer Ströme entstanden sein kann. Zur experimentellen Prüfung dieser Annahme hat Vf. aus dem unzerstörten Fe Stäbe als Anoden und Pt-Blech als Kathode, sowie eine NaCl- und $CaSO_4$-Lsg. als Elektrolyt benutzt. Beim Einleiten von Strom bedeckte

[1]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1067—1069. — [2]) Chem. News **89**, 197. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 45—48.

sich das Fe mit einer schwarzgrauen, weichen, graphitischen Masse. Die Zus. dieser elektrolytisch erzeugten Masse war ähnlich wie die der untersuchten Proben, die von den Rohrbruchstellen herrührten. Zum Schluß führt Vf. weitere Literaturbelege für Zerstörungen von Gas- und Wasserleitungsröhren durch vagabundierende Ströme an. *Tr.*

Rinck. Über die Korrosion von Wasserleitungsröhren [1]). — Vf. hat häufig die von anderer Seite schon charakterisierte Umwandlung des Gußeisens in eine schneidbare, graphitähnliche Masse beobachtet, doch meint er, daß man nicht mit Bestimmtheit annehmen könne, daß vagabundierende elektrische Ströme die Ursache dieser Erscheinung sind, da vieles für, manches dagegen spricht. Vf., der in einer Fabrik, bei der infolge elektrischer Anlagen elektrischer Erdschluß nicht zu vermeiden war, sehr häufig die obige Umwandlung konstatieren konnte, bringt aber als einen Grund gegen diese sehr plausible Erklärung vor, daß in keinem Falle an einem Gußrohr oder einer Pumpe, in denen sich Betriebslaugen befanden, die infolge ihres hohen Salzgehaltes vorzügliche Elektrolyte sind, in 7 Jahren eine derartige Korrosion des Fe sich wahrnehmen ließ. *Tr.*

H. Koch. Zerstörung von Wasserleitungsröhren [2]). — Bezugnehmend auf ähnliche Mitteilungen über diesen Gegenstand teilt Vf. mit, daß es bekannt sei, daß sehr verdünnte Säure bei längerer Einw. graues Roheisen vollständig in eine graphitische Substanz umwandelt, die man allenthalben durchschneiden kann. Vf. teilt ein Beispiel mit, wo sich in wasserreichem, sumpfigem Terrain Rohrbrüche eingestellt hatten, bei denen die Gußeisenröhren trotz innerer und äußerer Asphaltierung die oben geschilderte Umwandlung erfahren hatten. Die Masse ließ sich mit dem Messer schneiden, färbte ab wie Graphit, und die Analyse der beschädigten Stelle ergab die Zus. 67 Proz. Fe, 8,0 Proz. C, 6,1 Proz. Si, 1,31 Proz. P, 0,46 Proz. S und 0,66 Proz. Cl. Die mit der äußeren Rohrwand in Berührung kommenden Wasser erwiesen sich aber als vollständig frei von freier Säure, sie enthielten 0,336 Proz. neutrale Mineralsubstanz inkl. 0,061 Proz. NaCl. Da Erdströme ausgeschlossen waren in diesem Falle, so nimmt Vf. an, daß Lokalströme, die durch Berührung von Graphitteilchen mit dem Fe unter Mitwirkung des sumpfigen Erdreiches zustande kommen können, die genannte Erscheinung wohl am ungezwungensten erklären lassen. *Tr.*

Eduard Jordis. Über die Oxydation von Ferrosalzlösungen [3]). [Nach Versuchen von H. Vierling [4])]. — Vf. hat gefunden, daß *Ferroammoniumsulfat* eine mit der Art der Herstellung wechselnde Leitfähigkeit hat. Insbesondere hatte das aus A. gefällte Salz auffallend geringe elektrische Leitfähigkeit, was durch den Einschluß von geringen Mengen A. in das ausgefällte Salz erklärt wird. Entsprechend der Leitfähigkeit soll auch die quantitative Zus. des Salzes sich ein wenig ändern. Doch sind die gefundenen Unterschiede sehr minimal. Die Oxydation von Ferrosulfat durch den Sauerstoff der Luft wurde bei 20° und bei 80° beobachtet. Die höhere Temperatur und die Ggw. von

[1]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 517—518. — [2]) Daselbst, S. 518. — [3]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 679—682. — [4]) Dissertation Erlangen.

Pt-Schwamm beschleunigen den Vorgang. Ist letzterer zugegen, so entsteht ein gelbes, in kalten Säuren unlösliches, basisches Salz, das 20 Äq. Fe''' auf 1 Äq. SO_4'' enthält. Das rote, bei Abwesenheit von Pt entstehende, basische Salz ist in kalten Säuren l. und enthält auf 1 Äq. SO_4'' 16,89 Äq. Fe'''. *Fu.*

Wilhelm Lehrmann. Zur Prüfung von Liquor Ferri sesquichlorati und Liquor Ferri sulfurici oxydati[1]). — Bei der Prüfung des $FeCl_3$ auf Fe_2O_3 schreibt das D. A. B. vor, 3 Tropfen des ersteren mit 10 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ zum Sieden zu erhitzen, beim Erkalten sollen sich dann einige Flocken von $Fe(OH)_3$ zeigen. Vf. zeigt nun an Beispielen, daß nicht nur basische, sondern auch neutrale *Eisenchlorid-* und *Ferrisulfatlsgg.* bei der genannten Probe Abscheidungen von $Fe(OH)_3$ geben. Der neutrale Charakter obiger Lsgg. wurde durch Gewichtsanalyse festgestellt. Eine Abscheidung von $Fe(OH)_3$ unter obigen Bedingungen kann allerdings auch dann noch eintreten, wenn eine kleine, einen bestimmten Prozentgehalt nicht übersteigende Menge freier Säure vorhanden ist. Praktisch bleibt die vorgeschriebene Thiosulfatprobe doch brauchbar, da in den Präparaten die freie Säure auf ein Mindestmaß beschränkt wird. *Tr.*

Nicolaus Matolcsy. Über Eisenjodür-Sirup und -Pillen, sowie über die Bestimmung des Eisenjodürgehaltes derselben[2]). — Nach einer geschichtlichen Einleitung über die Verwendung von Jodpräparaten, speziell des *Eisenjodürs* im Arzneischatz bespricht Vf. die Bestimmung des Fe-Gehaltes und die des Jods in genannten Präparaten. Zur Bestimmung von Fe fällt man FeS, löst dieses in H_2SO_4, vertreibt H_2S und titriert das Ferrosalz mit $KMnO_4$. Den Jodgehalt ermittelt man, indem man J in angesäuerter Lsg. mit Cl-haltigem W. zu JO_3H oxydiert, dann Cl durch CO_2 vertreibt und nach Zusatz von JK das Jod mittels $Na_2S_2O_3$ titriert. *Tr.*

Anton Skrabal. Über die Darstellung zweier Natriumferrisulfate[3]). — Fügt man zu einer Lsg. von 50 g Ferrisulfat, die mit 10 ccm H_2SO_4 (1 : 6) versetzt war, bei Wasserbadwärme 300 g Glaubersalz, so erhält man ein gelblichweißes Salz. Nach längerem Stehen fügt man zu dem Kristallbrei behufs Lsg. des ausgeschiedenen Glaubersalzes viel W. und saugt das gelblichweiße Salz ab. Die Analyse zeigte, daß ein *basisches Natriumferrisulfat* von der Zus. $2Na_2O.Fe_2O_3.4SO_3.7H_2O = 2Fe(OH)(SO_4Na)_2 + 3H_2O$ vorlag. Das Salz ist mikrokristallinisch, seidenglänzend, in W. nur langsam unter Zers. löslich und identisch mit dem natürlich vorkommenden *Sideronatrit.* Gibt man zu 100 g Glaubersalz, die man im Wasserbade bis zum Zerfließen erhitzt, 10 g Ferrisulfat und 15 ccm konz. H_2SO_4, so erhält man ein rein weißes, mikrokristallinisches *Salz* von der Zus. $Fe(SO_4Na)_3 + 3H_2O$. Dieses Salz entspricht dem als Begleiter von Sideronatrit natürlich vorkommenden *Gordait* oder *Ferronatrit.* *Tr.*

E. Berger. Über ein basisches Ferriphosphit[4]). — Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ löst sich in einem Überschuß von H_3PO_3. Diese Lsg.

[1]) Apoth.-Zeitg. **19**, 656—657. — [2]) Pharm. Post **37**, 1—2, 17—18. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 319—321. — [4]) Compt. rend. **138**, 1500—1501.

gibt mit überschüssigem W. eine weiße Fällung, die ohne Waschung so gut als möglich von der Fl. befreit wird. Dieselbe hat eine wechselnde Zus., die zwischen derjenigen des sauren Phosphits und des neutralen Phosphits liegt. Wäscht man diesen Niederschlag so lange (4 bis 5 Stdn.) mit kaltem W., bis keine H_3PO_3 mehr abgespalten wird und das Waschwasser neutral reagiert, und trocknet den Rückstand auf poröser Tonplatte, sowie hierauf im Vakuum über H_2SO_4, so ist das so erhaltene Pulver einheitlich zusammengesetzt und entspricht der Zus. $(PO_3H)_6Fe_4$, $Fe(OH)_3$, $5H_2O$. Es liegt somit ein *basisches Ferriphosphit* vor. *Tr.*

L. Spiegel, Charlottenburg. Verfahren zur Darstellung einer löslichen Eisenarsenverbindung. [D. R.-P. Nr. 146456. Zusatz zu D. R-P. Nr. 138754][1]). — Bei dem Verfahren des Hauptpatentes wird zur Darst. einer l. *Eisenarsenverb.* von frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat oder Eisenoxydulcarbonat unter Verwendung einer Glycerinarsensäurelsg. ausgegangen. An Stelle obiger Eisenverb. kann man auch die in der Natur vorkommenden Ferrocarbonate verwenden, welche man, fein gepulvert, unter Luftabschluß mit Glycerinarsensäure erwärmt und weiter unter Ausschluß der Luft wie im Hauptpatent behandelt. *Bsch.*

Arthur Rosenheim und Paul Müller. Über Ferriacetoverbindungen[2]). — Durch Einw. von ganz wasserfreiem Eisessig auf $Fe(OH)_3$ in der Siedehitze erhält man *Diferripentaacetohydrat*, $Fe_2(C_2H_3O_2)_5.OH$. Das Salz besteht aus roten, mikroskopischen Tafeln und wird in wäss. Lsg. beim längeren Stehen oder beim Erwärmen quantitativ zu kolloidalem $Fe(OH)_3$ und Essigsäure hydrolysiert. Den Verlauf der Hydrolyse haben Vff. durch Bestimmung der Gefrierpunktsdepression und der Leitfähigkeit messend verfolgt. Bei 20° war nach 216 Stdn. vollständige Hydrolyse erfolgt. Aus einer Lsg. von sublimiertem $FeCl_3$ in warmem, wasserfreiem Eisessig scheiden sich beim Erkalten rotbraune Nadeln von *Ferridiacetochlorid*, $Fe(C_2H_3O_2)_2Cl$, ab. Durch qualitative Beobachtungen, sowie durch Messung der Gefrierpunktsdepression und Leitfähigkeit der Lsg. ergab sich, daß das Ferridiacetochlorid jedenfalls als das Chlorid eines komplexen einwertigen Kations $Fe(C_2H_3O_2)_2$ aufzufassen ist. Das komplexe Kation erleidet in wäss. Lsg. beim Stehen oder bei stärkerer Verdünnung eine teilweise, beim Sieden eine vollständige Hydrolyse. In analoger Weise erhält man aus $FeBr_3$ das *Ferridiacetobromid*, $Fe(C_2H_3O_2)_2Br$, schöne, dunkelbraune Kristallnadeln, die in W. noch leichter löslich sind als das Chlorid. Rubinrote Prismen von der Zus. $Fe_4(C_2H_3O_2)_9(NO_3)_3$ erhält man, wenn man in sd. Eisessig kristallisiertes Ferrinitrat einträgt und die braunrote Lsg. mehrere Tage stehen läßt. Braune Kristallnadeln eines *Diferripentaacetonitrats*, $Fe_2(C_2H_3O_2)_5.NO_3.H_2O$, gewinnt man, wenn man die Eisessiglsg. stärker mit Ferrinitrat sättigt. Ein *Ferridiformylchlorid*, $Fe(HCO_2)_2Cl$ $.1^1/_2H_2O$, erhält man als kristallinisches, hellgelbes Pulver aus einer Lsg. von $FeCl_3$ in wasserfreier HCOOH. Wahrscheinlich sind auch die Ferriameisensäureverbb. als Salze komplexer Ferriformylkationen anzusehen. *Tr.*

---

[1]) Patentbl. 25, 21. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 175—186.

Nickel. Kobalt. Mangan.

Siemens und Halske, A.-G., Berlin. Verfahren zur Herstellung eines zur Reduktion im elektrischen Ofen geeigneten Nickeloxyduls, sowie zur Reinigung von anderen Metalloxydhydraten. [D. R.-P. Nr. 151 964][1]). — Der aus Nickelchlorid- oder Nickelsulfatlaugen durch Oxyde oder Carbonate der Alkali- oder Erdalkalimetalle gefällte Schlick von *Nickeloxydhydrat* bzw. *Nickelcarbonat* wird zunächst calciniert und hierauf sofort in noch heißem, am besten in glühendem Zustande in W. gebracht. Ein Pulverisieren des calcinierten Schlicks vor dem Auswaschen fällt hierbei vollständig weg. Das calcinierte Material zerfällt sehr schnell, und die anhaftenden Chloride oder l. Sulfate usw. werden sofort aufgelöst, so daß eine ein- bis zweimalige Nachwäsche im allgemeinen genügt, um ein praktisch reines Prod. zu erhalten. Verwendet man z. B. MgO als Fällungsmittel, so erhält man nach dem Calcinieren und Waschen ein von $MgCl_2$ bzw. $MgSO_4$ freies, dichtes Nickeloxyd mit einem geringeren Gehalt an MgO, welche beim Fällen als Überschuß zugesetzt war und beim Reduzieren bzw. Schmelzen im elektrischen Ofen mit dem übrigen Zuschlag eine leichtflüssige Schlacke bildet. Das Reinigungsverfahren, welches im Calcinieren des Metalloxydhydratschlammes und nachfolgendem Wässern in noch heißem Zustande besteht, läßt sich auch auf die Reinigung von Zinkoxydhydratschlamm anwenden. *Bsch.*

J. Dewar, Cambridge, England. Verfahren zur Herstellung von Nickelcarbonyl und metallischem Nickel. [D. R.-P. Nr. 149 559][2]). — Das durch Reduktion des Oxydes erhaltene *Nickel* wird in einem starken Gefäß der Einw. von CO unterworfen, das auf 2 bis 100 atm. je nach der Temp. komprimiert ist, und der Inhalt des Gefäßes auf 50 bis 250° gebracht. Hierbei verbindet sich das Ni schnell mit CO unter Bildung von Dämpfen aus *Nickelcarbonyl.* Wenn diese Dämpfe mit dem Überschuß an CO, in dem sie, solange sie noch unter Druck sind, verteilt sind, Röhren von höherer Temp. passieren, so werden sie unter Abscheidung von metallischem Ni dissoziiert, während die in Freiheit gesetzten CO-Gase wieder für weitere Behandlung des schwammigen Ni verwendungsfähig sind. Wenn die Dämpfe zusammen mit einem Überschuß an CO, in dem sie, solange der Druck anhält, verteilt sind, durch einen gekühlten Kondensator geleitet werden, so scheidet sich das Nickelcarbonyl als Fl. ab, die zur Reingewinnung von Ni[3]) dienen kann. *Bsch.*

A. Grésil. Über Bäder zur Vernickelung[4]). — Bezugnehmend auf eine Mitteilung von Namias teilt Vf. mit, daß Borsäure bei Vernickelungsbädern schon lange Jahre im Gebrauch ist. Vf. teilt dann die Zus. eines solchen, Borsalz enthaltenden Bades mit. Auch die Zus. von Bädern, die zur Versilberung und zur Verkupferung Verwendung finden, ist in der Arbeit angegeben, und Vf. meint, daß man sich bei solchen industriellen Prozessen nicht einfach mit Laboratoriumsversuchen, und mögen sie noch so methodisch ausgeführt sein, begnügen kann, sondern

---

[1]) Patentbl. **25**, 1022. — [2]) Daselbst, S. 585; vgl. auch JB. f. 1903, S. 596. — [3]) Vgl. D. R.-P. Nr. 57 320; Patentbl. **12**, 595. — [4]) Monit. scientif. **18**, 675—676.

daß hierbei die langjährigen Erfahrungen der Praxis eine Hauptrolle spielen. *Tr.*

W. A. Hollis. Pulverisierung von „körnigem Nickel" in rauchender Salpetersäure [1]). — Wird 98%iges körniges *Nickel* (Nickel-grains) mit wenig rauchender HNO_3 zusammengebracht, so kann entweder eine mehr oder weniger stürmische Auflösung oder ein Übergang in den passiven Zustand oder schließlich ein Zerfall der Körner in Metallpulver eintreten. Ferner kann, wenn letzteres eingetreten, noch eine Auflsg., seltener der Übergang in den passiven Zustand erfolgen. Das beim Zerfall der Körner entstehende Pulver ist matt metallglänzend, grauweiß, wahrscheinlich kristallinisch, stark magnetisch und nicht pyrophor. Die Arbeit enthält noch eine Anzahl Beobachtungen über dieses pulverförmige Ni, sowie über nach dem Mond-Prozeß gereinigtes Ni. *Tr.*

H. A. Frasch, Hamilton, Canada. Verfahren zur Trennung des Nickels und Kobalts voneinander und von anderen Metallen. [D. R.-P. Nr. 151955] [2]). — Co und Ni enthaltende Lsgg. geben, mit NH_3 und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages (Hydroxyde der Metalle) mit Alkalichlorid versetzt, *Chlorkobaltammoniak* und *Chlornickelammoniak*. Mit W. behandelt, trennt sich das Gemisch dieser beiden Salze derart, daß Chlornickelammoniak in Lsg. geht, während das andere Salz einen Niederschlag von Kobalthydroxyd liefert, der abfiltriert werden kann. *Bsch.*

F. Mollwo Perkin und W. C. Prebble. Elektroanalyse des Kobalts und Nickels [3]). — Es ist eine bekannte Tatsache, daß, während *Nickel* sich als hellweißes, glänzendes Metall elektrolytisch niederschlagen läßt, *Kobalt* dabei dunkel und mißfarbig ausfällt. Vff. gehen von der Vermutung aus, daß eine oberflächliche Oxydation des Co die Ursache dieser Erscheinung ist, und setzen dem Elektrolyten deshalb reduzierende Stoffe, wie Formaldehyd, Hydroxylamin, schweflige oder hypophosphorige Säure, zu, erhalten aber nur mit der letzteren Säure befriedigende Resultate. Wird Na-Hypophosphit zu einer ammoniakalischen Co-Lsg. gegeben, so erscheint bei der Elektrolyse ein hellglänzendes Metall, das aber sehr spröde ist, so daß es sich nicht in dickeren Schichten niederschlagen läßt, sondern sich bald von der Elektrode abrollt. Das Kobalt enthält variable Mengen, bis zu 5 Proz., Phosphor. Oxalat- und Tartratlsgg. — aus der letzteren Lsg. fällt nur ein gut aussehendes Metall — geben für Co ebenfalls analytisch zu hohe Werte, da das Metall C-haltig abgeschieden wird. Die Schnelligkeit, mit der das Metall gefällt wird, ändert daran nichts. Aus ammoniakalischer Boratlsg. ist ein Niederschlag erhältlich, der quantitativen Anforderungen genügt, jedoch mißfarbig ist. Sehr gut eignen sich Lsgg., die Na-Phosphate und freie H_3PO_4 enthalten, sowohl zur quantitativen Bestimmung des Co als auch in Anbetracht der vorzüglichen äußeren Beschaffenheit des Metalls. Auffallenderweise läßt sich diese Lsg., wenigstens bei den von den Vff. angewandten Konzz. [sehr wenig freie Säure — Taggart (Trans. Am. Chem. Soc. **25**, 1039) hatte mit einem großen Überschuß von H_3PO_4 gute Resultate erhalten], nicht zur quantitativen Bestimmung des Ni verwenden, da die letzten Spuren desselben äußerst schwierig

[1]) Proc. Cambr. Phil. Soc. **12**, 253—259; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1060. — [2]) Patentbl. **25**, 1009; vgl. JB. f. 1903, S. 590 f. — [3]) Chem. News **90**, 307—310.

abzuscheiden sind. Dagegen erzielten Vff. mit ammoniakalischer Boratlsg. sehr befriedigende Resultate in quantitativer Hinsicht. Die Farbe des dabei erhaltenen Ni ist matt silbergrau, nicht hellglänzend und weiß, wie aus ammoniakalischer Sulfatlsg. gewonnenes Ni aussieht. *Si.*

Stanley R. Benedict. Einige Methoden zum Nachweis von Kobalt und Nickel [1]). — Eine sehr empfindliche Methode zum Nachweis von *Kobalt* ist die von Vögel vorgeschlagene, bei der man zur Ni-Co-Lsg. eine gesättigte $CNSNH_4$-Lsg. gibt und dann mit einem Gemisch von Amylalkohol und Ä. schüttelt. Die A.-Ä.-Schicht färbt sich blau bei Ggw. von Co, und man kann mit dieser Rk. noch 0,5 Proz. Co im Ni erkennen. Eine nicht ganz so scharfe Rk. zum Nachweise von *Nickel* besteht darin, daß frisch bereitetes $Ni(OH)_3$ aus JK-Lsg. Jod frei macht, während dies $Co(OH)_3$ nicht tut. Vf. beschreibt nun 2 Methoden, die eine zum Ni-Nachweis allein, die andere, um beide Elemente zu erkennen. Die erste beruht darauf, daß, wenn man $Ni(OH)_3$ und $Co(OH)_3$ mit gesättigter Oxalsäurelsg. behandelt, Co sich in Form einer komplexen Kobaltioxalatverb. löst, die nur langsam durch NaOH gefällt wird, während Ni als Nickelverb. in Lsg. geht. Zur Ausführung dieser Rk. fällt man Ni und Co mit Na_2O_2 in der Wärme, filtriert die Hydroxyde, übergießt sie wiederholt mit Oxalsäure, gibt zum Filtrat einige Tropfen von $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. behufs Oxydation von Ni und fällt letzteres mit NaOH als $Ni(OH)_3$. Eine schwarze Färbung der Fl. oder eine Fällung lassen Ni erkennen. Die Rk. gestattet den Nachweis von 2 Proz. Ni. Bezüglich der Kobaltioxalatverb. macht Vf. noch einige ergänzende Bemerkungen. Die Rk., welche Vf. zur Erkennung beider Metalle verwendet, besteht darin, daß er mit einem Überschuß von NaOH die zu prüfende Lsg. $^1/_2$ Min. schüttelt. Man erhält mit Co-Lsg. erst ein blaues basisches Salz, dann rosa gefärbtes $Co(OH)_2$. Durch Anwesenheit von Ni wird dieser Farbenwechsel verzögert, man kann daher durch Vergleich mit einem Ni-freien Co-Salze an der Zeitdauer, die zum Farbenwechsel nötig ist, die An- oder Abwesenheit von Ni feststellen. Nach Vf. ist diese Methode die einfachste und schärfste und übertrifft sogar die oben erwähnte JK-Methode. Der Grund der durch Ni bedingten Verzögerung läßt sich nicht sicher feststellen, doch glaubt Vf., daß sich Nickelkobaltit bei der Fällung bilde und dieses allmählich unter Bildung der Hydroxyde der beiden Metalle zerfällt. Um geringe Co-Mengen neben Ni nachzuweisen, bedient man sich derselben Rk. Man erhält dann in Ggw. von Co statt eines hellgrünen Niederschlages von $Ni(OH)_2$ eine blaue Fällung. Die mehr oder weniger tiefblaue Farbe hängt vom Co-Gehalt ab. Um diese Rk. richtig ausführen zu können, müssen andere Metalle abwesend sein, die Lsg. darf nicht zu verdünnt sein und soll keine freie Säure enthalten. Der geschilderte Nachweis ist ebenso einfach wie exakt. *Tr.*

T. H. Laby. Die Trennung des Eisens von Nickel und Kobalt durch Bleioxyd (Fields Methode [2]). — Bekanntlich wird durch NH_3 in Ggw. von NH_4Cl nur eine unvollkommene Trennung erreicht, da wie Baumhauer gefunden hat, $Fe(OH)_3$ bis zu 28 Proz. *Nickel* und 48 Proz. *Kobalt*

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 695—700. — [2]) Chem. News **89**, 280—282; vgl. auch JB. f. 1903, S. 595 f.

niederzureißen vermag. Vf. kritisiert die verschiedenen vorgeschlagenen Trennungsmethoden. Die Ammoniumcarbonatmethode von Schwarzenberg, die von Fresenius und anderen empfohlen wird, ist nach Vf. zu lang und beschwerlich; der Ni-Gehalt wird außerdem niedriger gefunden als bei Fields Methode. Bei der Trennung als bas. Acetat scheint Essigsäure dieselbe zu verbessern, während Vermehrung des CH_3COONa dieselbe verzögert. Es scheint, als wenn es besser ist, wenn man Na-Acetat zur sd. Lsg. und nicht in der Kälte zugibt, auch läßt sich Co leichter von Fe trennen als Ni. Das Ni-Acetat, obgleich löslich in NH_4Cl, ist unlöslich in Essigsäure, Ferriacetat wird bei 100° in Hydrat und Essigsäure zersetzt. Bei der Phosphatmethode von Cheney und Richards, bei der Fe durch Na-Phosphat in Ggw. von Essigsäure gefällt wird, ist bei mehr als 3 Proz. Ni eine Wiederfällung nötig. Die elektrolytische Methode, bei der alle 3 Metalle zunächst niedergeschlagen, dann gelöst werden und schließlich Ni und Co wieder zur Abscheidung gelangen, während $Fe(OH)_3$ in der Fl. suspendiert bleibt, ist nicht genau, da immer etwas Fe mit niedergeschlagen wird. Nachdem Vf. noch die Äthermethode, bei der $FeCl_3$ durch Ä. in Ggw. von HCl ausgeschüttelt wird, besprochen hat, wendet er sich zu dem von Field vorgeschlagenen Verfahren. Dasselbe beruht darauf, daß Fe als $Fe(OH)_3$ durch PbO aus neutraler Lsg. der Nitrate des Fe, Ni, Co gefällt wird. Es werden die experimentellen Vorteile dieser Methode besprochen und Analysenproben angeführt. Die Vorzüge derselben bestehen in der nur einmaligen Fällung des Fe, und daß sie mit der elektrolytischen Bestimmung des Ni und Co verbunden werden kann. Wenngleich die Methode auch nicht so gut ist, wie Field behauptet hat, so ist sie doch genauer für Co als das basische Acetatverfahren, genau auch für Ni, von dem 99 Proz. und mehr gefunden werden. Gooch und Medway, die eine rotierende Elektrode anwenden, haben Ni durch Elektrolyse in weniger als 30 Minuten Zeit genau bestimmt. *Tr.*

G. Guérin. Über einen unterscheidenden Charakter von Kobalt- und Nickelsalzen [1]). — Lsgg. von *Kobaltsalzen*, die mit NaOH im Überschuß versetzt sind und zu denen dann eine 2%ige Jodjodkaliumlsg. bis zur Gelbfärbung der Fl. hinzugefügt ist, geben nach einiger Zeit schwarzes $Co(OH)_3$, während *Nickelsalze* unter denselben Bedingungen nur $Ni(OH)_2$ liefern. Gibt man zu Fällungen, die man aus Co- und Ni-Salzen mit Ferrocyaniden, Alkaliphosphaten und Carbonaten erhält, erst überschüssige KOH und dann Jodlsg. hinzu, so erhält man bei Co-Salzen schwarze, bei Ni-Salzen hellgrüne Fällungen. Ferricyanide von Ni und Co verhalten sich anders, in diesem Falle erhält man sowohl bei Ni als auch bei Co schwarze Fällungen von $Co(OH)_3$ bzw. $Ni(OH)_3$. Beim Nickelferricyanid ist die Umwandlung augenblicklich, weniger rasch hingegen beim Kobaltferricyanid. *Tr.*

B. D. Steele und F. M. G. Johnson. Die Löslichkeitskurven der Hydrate des Nickelsulfats [2]). — Hierüber wurde bereits berichtet [3]). *Ba.*

C. Reichard. Über die Einwirkung salpetrigsaurer Alkalien auf Nickelsalze [4]). — Vf. erinnert an die bekannte Tatsache, daß Ni-Lsgg.

---

[1]) J. Pharm. Chim. [6] 19, 139. — [2]) Chem. Soc. J. 85, 113; Chem. Soc. Proc. 19, 275. — [3]) Vgl. JB. f. 1903, S. 596. — [4]) Chemikerzeit. 28, 479—480.

durch NOOK in Ggw. von Essigsäure keine Fällung geben (Unterscheidung von Co-Salzen), daß aber in Ggw. von BaO, SrO oder CaO in nicht zu verd. Lsgg. gelbe kristallinische Fällungen von *Nickelkaliumerdalkalinitriten* entstehen. Diese Fällungen sind in kaltem W., auch bei Anwesenheit von Essigsäure schwer löslich. Dieselbe Wirkung wie die Oxyde der Erdalkalien besitzen auch die löslichen Salze derselben. Versuche, die nun mit $Ba(OH)_2$, BaO_2 und $BaCO_3$ in Ggw. von Nickelsalz und KNO_2 ausgeführt sind, lehren, daß keine Umsetzung eintrat. Gibt man zu einer Lsg. von $Ni(NO_3)_2$ und NOOK eine hinreichende Menge von $Ba(NO_3)_2$, so erhält man das gewünschte Doppelsalz; ist aber die Lsg., zu der man $Ba(NO_3)_2$ zufügt, vorher mit Essigsäure angesäuert, so trat nie eine Doppelsalzabscheidung ein. Das Ni-Doppelsalz ist beim Erhitzen mit W. löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Beim Erhitzen mit W. verändert das gelbe suspendierte Salz seine Farbe und färbt die Lsg. hellgrün. Auch das aus dieser hellgrünen Lsg. anfangs ausgeschiedene Salz ist hellgrün und wird erst mit der Zeit wieder gelb gefärbt. Ähnlich wie $Ba(NO_3)_2$ verhält sich $Sr(NO_3)_2$. Versuche mit $CaCl_2$ bzw. $Ca(NO_3)_2$ zeigten, daß das Doppelnitrit vom Ca verhältnismäßig viel leichter löslich ist als die entsprechenden Ba- und Sr-Verbb. Wendet man anstatt der Erdalkalisalze Salze von Mg, Zn oder Cd an, so trat keine Rk. ein. Möglicherweise entsteht mit Be-Salzen ein Doppelnitrit. Wendet man an Stelle von NOOK das NOONa an, so tritt gleichfalls keine Rk. ein. Liegt Kalium als Nitrat zugleich mit einem Ni- und Erdalkalisalze vor in Ggw. reduzierender Agenzien, so entsteht ein Doppelnitrit. *Tr.*

C. Reichard. Über die Einwirkung des salpetrigsauren Kaliums auf Nickeloxydulsalze [1]). — Vf. hat die speziellen Eigentümlichkeiten der Nickelnitritdoppelsalze (K-Ba-Ni-Nitrit, K-Sr-Ni-Nitrit und K-Ca-Ni-Nitrit) studiert. Zunächst lassen sich dieselben von Kaliumkobaltnitrit sowohl durch die Färbung des Niederschlages und der entsprechenden Lsgg., sowie durch ihr Verhalten gegen Essigsäure unterscheiden. Die Reindarst. der Ni-Doppelverbb. bietet nun insofern Schwierigkeiten, als NOOK auch KOH enthält, das, da Essigsäure bei ihrer Darst. auszuschließen ist, sich nicht als essigsaures Kalium entfernen läßt. In solchem Falle muß dann das gelbe Nickeldoppelnitrit $Ni(OH)_2$ enthalten. Durch Lösen des Prod. in sd. W. und Abfiltrieren des $Ni(OH)_2$ mittels Heißwassertrichters kann man das Doppelnitrit reinigen, zumal wenn man diese Manipulation wiederholt. Zur Darst. der Ni-Doppelnitrite geht man am besten von den Nitraten bzw. Chloriden aus und wendet die Komponenten in möglichst konz. Lsg. an, da man aus verdünnten Lsgg. selbst bei mehrtägigem Stehen die Doppelnitrite nicht erhält. Als Ausgangsmaterial hält Vf. für nötig, das denkbar reinste Ni-Salz anzuwenden. Die vom Vf. dargestellten Salze gleichen sich in ihrem äußeren Ansehen, sowie ihren chemischen Eigenschaften völlig. *Baryum-Nickelkaliumnitrit*, $2\,Ni(NO_2)_2 \cdot Ba(NO_2)_2 \cdot 2\,KNO_2$, *Strontium-Nickelkaliumnitrit*, $2\,Ni(NO_2)_2 \cdot Sr(NO_2)_2 \cdot 2\,KNO_2$, *Calcium-Nickelkaliumnitrit*, $2\,Ni(NiO_2)_2 \cdot Ca(NO_2)_2 \cdot 2\,KNO_2$. Von Säuren werden alle 3 Verbb. zersetzt unter Bildung der entsprechenden Salze und Entw. von N_2O_3,

[1]) Chemikerzeit. **28**, 885—886, 912.

durch NH_3 werden die Doppelnitrite heller gefärbt, vermutlich unter Bildung von $Ni(OH)_2$. Letzteres entsteht auch aus den Verbb. bei Einw. von NaOH, ein Beweis, daß $Ni(NO_2)_2$ in der komplexen Verb. in Oxydulform vorhanden ist. *Tr.*

James Dewar und Humphrey Owen Jones. Die chemischen Reaktionen von Nickelcarbonyl. Reaktionen mit den Halogenen und anderen anorganischen Substanzen [1]). — Die Rk. mit Halogen wurde in trockenem CCl_4 bewerkstelligt. Normallsgg. des *Nickelcarbonyls* und des Halogens, deren Stärke von normal bis $^1/_{10}$-normal schwankte, wurden in Lunges Nitrometer über Hg gebracht, die Mischung wurde dann kräftig geschüttelt und nach vollendeter Rk. das Vol. des entwickelten Gases nach der Red. auf Normaldruck und -temperatur gemessen. Bei Einw. von Cl entstand CO und $NiCl_2$. In festem Zustande reagieren diese beiden Stoffe nicht, die Rk. tritt erst ein, wenn Cl sich verflüssigt. Analog dem Cl verhielten sich Br und J. Versuche, bei denen die Geschwindigkeit der CO-Entw. in Chlf. studiert wurde, zeigten, daß diese Rk. bei gewöhnlicher Temperatur beginnt und stetig weitergeht. Die Rk. ist eine normale bimolekulare. Der Verlauf derselben ist graphisch veranschaulicht. Cyangas gab mit dem Carbonyl in alkoh. Lsg. CO und $Ni(CN)_2$. Bei Einw. von Jod und von Cyan scheint die Bildung von mol. Komplexen einzutreten. JCl in Chlf. gibt mit dem Carbonyl CO und eine Mischung von $NiCl_2$ und NiJ_2, analog verhält sich JCl_3. Bei Einw. von CNJ auf das Carbonyl entsteht zunächst $Ni(CN)_2$, CO und freies Jod. Letzteres gibt dann mit dem Carbonyl NiJ_2. Eine Lsg. von HJ in Chlf. reagiert rasch mit einer Chlf.-Lsg. vom Carbonyl unter Bildung von CO, NiJ_2 und J, während HCl und HBr keine Rk. zeigen. S in CS_2-Lsg. liefert mit dem Carbonyl CO und scheinbar ein höheres Sulfid von NiS. Mit H_2S in alkoh. Lsg. bildete sich CO, H und NiS. Mit H_2SO_4 setzt sich das Carbonyl langsam um zu $NiSO_4$, CO und H. Eine CS_2-Lsg. von P wirkt auf das Carbonyl nicht ein. *Tr.*

H. O. Jones. Die Konstitution von Nickelcarbonyl [2]). — *Nickelcarbonyl* reagiert mit NH_2OH in alkoh. Lsg. und gibt einen blauviolett gefärbten Gummi, der beim Stehen im Exsiccator fest wird, unl. in allen Lösungsmitteln ist und durch W. und Säuren bei 100° zers. wird. Die Einw. von W. und Hitze gibt neue Verbb., die der ursprünglichen Substanz ähnlich sind und die mit Säuren unter Bildung von Ni, NH_2OH und CO_2 reagieren. Diese Verbb. lassen sich nicht analytisch rein erhalten, doch scheint das Verhältnis von $Ni:NH_2OH = 1:4$ zu sein. Mit Hydrazin gibt Nickelcarbonyl eine feste blauviolette Verb. Diese Rkk. sprechen für die Ketonnatur des Nickelcarbonyls. Mit Alkylmagnesiumjodid liefert Nickelcarbonyl dunkel gefärbte ölige und feste Substanzen, die Ni, Mg und Jod enthalten und durch Säuren zers. werden, indem ein Gemisch von Verbb. entsteht. Einige solche Verbb. sind mit aliphatischen Jodiden dargestellt, aber nicht rein erhalten worden. Sie scheinen Ketoncharakter zu besitzen, da sie mit $NaHSO_3$, NH_2OH und substituierten Hydrazinen reagieren. Das Rk.-Prod., das aus C_6H_5MgJ erhalten wird, liefert nach dem Behandeln mit Säuren

[1]) Chem. Soc. J. 85, 203—212; vgl. JB. f. 1903, S. 596 f. — [2]) Chem. News 90, 144—145.

Diphenyl und *Benzoin*. Vf. nimmt deshalb für Nickelcarbonyl die folgenden Formeln an:

$$Ni \begin{cases} CO \\ CO \\ CO \\ CO \end{cases} \quad \text{oder} \quad Ni \begin{cases} CO-CO \\ \quad | \\ CO-CO \end{cases}$$

Tr.

Oechsner de Coninck. Beitrag zum Studium des Kobaltchlorürs [1]. — Das Hexahydrat von *Kobaltchlorür* löst sich verhältnismäßig leicht in Glycol. Bei 16,4° werden von letzterem 10,6 Proz. $CoCl_2 + 6H_2O$ gelöst. Diese Lsg. in wasserfreiem Glycol ist sehr schön violettrot, geht aber beim Erhitzen zuerst in violett, dann in eine dunkelblau gefärbte Lsg. über. Destilliert man aus einer solchen Lsg. unter vermindertem Drucke das Glycol ab, so bleibt entweder wasserfreies $CoCl_2$ oder ein Gemisch desselben mit $CoCl_2 + H_2O$ zurück. An der Luft zieht dieses wasserfreie $CoCl_2$ Feuchtigkeit an, geht hierbei über das *Tetrahydrat*, $CoCl_2 + 4H_2O$, in das Hexahydrat, $CoCl_2 + 6H_2O$, über. Eine Lsg. von $CoCl_2 + 6H_2O$ in Glycol wird durch HCl dunkelblau mit grünlichem Reflex, H_2SO_4 läßt die Farbe nach Violett umschlagen, HNO_3 verändert die Färbung nicht, konz. Essigsäure bewirkt eine karminrote Färbung, desgleichen konz. Weinsäurelsg., während durch konz. HBr die Lsg. violett wird. *Tr.*

W. Oechsner de Coninck. Notiz über Kobaltchlorür [2]. — Eine Lsg. von *Kobaltchlorür* in Glycol besitzt eine schöne purpurviolette Farbe. Als eine solche Lsg. mehrere Wochen belichtet wurde, änderte sich nach und nach ihre Färbung und wurde tief blauviolett. Als Vf. durch Dest. unter vermindertem Drucke das in dieser Lsg. enthaltene Hydrat zu isolieren versuchte, erhielt er nur das Tetrahydrat von $CoCl_2$ oder eine Mischung mit Dihydrat. *Tr.*

A. Werner und Ad. Grün. Über Triamminkobaltsalze und einen neuen Fall von Hydratisomerie [3]. — In der Reihe der *Chlorodiaquotriamminkobaltsalze* wurden aus dem Chlorid $\left[ClCo{(OH_2)_2 \atop (NH_3)_3}\right]Cl_2$ das entsprechende Nitrat und Bromid hergestellt in blauvioletten glänzenden Kristallen, die in W. mit blauer Farbe l. sind. Die Verbb. sind sehr unbeständig. Beim Bromid wurde ein neuer Fall von Hydratisomerie festgestellt. Das blaue Bromid geht im Exsiccator unter Verlust eines Mol. H_2O in ein grünes Salz über, aus dessen wäss. Lsg. durch Fällen mit HBr ein braunes Salz entsteht. Das braune und blaue Bromid sind isomer; folgendes Schema veranschaulicht die strukturellen Verhältnisse:

$$\underset{\text{blaues Bromid}}{\left[ClCo{(OH_2)_2 \atop (NH_3)_3}\right]Br_2} \quad \text{isomer mit} \quad \underset{\text{braunes Bromid}}{\left[{Br \atop Cl}Co{(OH_2) \atop (NH_3)_3}\right]Br + 1\,aq.}$$

$$\xrightarrow{\text{durch } H_2O\text{-Verlust}} \underset{\text{grünes Bromid}}{\left[{Br \atop Cl}Co{(OH_2) \atop (NH_3)_3}\right]Br} \xleftarrow{\text{durch } H_2O\text{-Verlust}}$$

Interessant ist, daß das eine beim blauen Salz im Komplex gebundene H_2O-Mol. viel leichter (schon beim Trocknen im Exsiccator) austritt als

[1] Belg. Acad. Bull. 1904, S. 803—804. — [2] Daselbst, S. 832. — [3] Ber. 37, 4700—4706.

das extraradikal gebundene des braunen Bromids, das erst beim Erhitzen auf 100° entweicht. *Si.*

F. M. Jäger. Beiträge zur Kristalldiagnose der Kobaltverbindungen mit komplexen Ionen [1]). — Vf. untersucht die kristallographischen Eigenschaften einer Reihe komplexer *Kobaltverbb.*, welche von Jörgensen und Werner dargestellt sind. Es wird ein Parallelismus zwischen Ionisation in Lsg. und kristallographischer Symmetrie beobachtet. *Ba.*

C. B. Zur Manganbestimmung in Erzen [2]). — Um bei gewichtsanalytischen Bestimmungen *Mangansulfür* an dem Festkleben am Filter zu hindern, wäscht Vf. mit A. und schließlich mit Ä. nach. Für Mn-Bestimmungen auf maßanalytischem Wege schlägt Vf. vor, zur Beseitigung eventueller organischer Substanzen das Erz vorher zu glühen. Zum Aufschließen empfiehlt Vf. $HF + H_2SO_4$. *Tr.*

Otto Foerster. Mangantrennung [3]). — Vf. berichtigt seine in einem früheren Artikel „Beitrag zur Bodenanalyse" über die Abscheidung von *Mangan* gemachten Angaben dahin, daß die Mn-Abscheidung aus Lsgg. von Böden oder Aschen von vornherein nicht vollständig gelingt, da sie stark durch die Ggw. von P_2O_5 beeinträchtigt wird, und zwar um so mehr, je mehr P_2O_5 vorherrscht. P_2O_5 beeinträchtigt auch die Boden- und Aschenanalysen, die Mn-Fällung durch Cl und Br und macht die Anwendung von Schwefelammonium unmöglich. Aus alkalischer, nicht ammoniakalischer Fl. wird Mn auch in Ggw. von P_2O_5 zunächst zwar vollständig gefällt, nach kurzer Zeit zeigt sich dann aber immer eine, wenn auch nur schwache Bildung von Manganat oder Permanganat. Soll Mn daher quantitativ abgeschieden werden, so sind die Lsgg. vorher von P_2O_5 zu befreien, ferner fälle man Mn aus Nitratlsg., Chloride wandle man in Nitrate um. Bei Boden- und Aschenanalysen kann die Abscheidung von P_2O_5 als phosphorsaures Quecksilberoxydul, Zinnoxyd, Bleioxyd oder durch Ammoniummolybdat erfolgen. Nach den beiden letzten Verfahren wird man zweckmäßig P_2O_5 beseitigen, da die Fällung nach den anderen Methoden leicht Mn aufnimmt. Ferner empfiehlt Vf., die Mn-Fällung in NH_3-Fl. am besten durch H_2O_2 vorzunehmen und nie zu viel Mn (etwa 0,1 Mn_3O_4) zur Fällung zu bringen. Will man mit Persulfat fällen, so gibt man vor diesem nach schwacher Ansäuerung tropfenweise 0,5 %iges H_2O_2 bis zur Entfärbung hinzu. Aus alkalischen Lsgg. von Manganaten und Permanganaten fällt H_2O_2 schon in der Kälte, Persulfat erst beim Kochen das MnO_2. Zum Schluß gibt Vf. noch verschiedene Verhaltungsmaßregeln, wie man zweckmäßig in Bodenarten und Aschen Mn ermittelt. *Tr.*

Léon Débourdeaux. Titration von Manganoxyden [4]). — Bisher mußte man bei der Untersuchung von *Manganoxyden* die Menge des entwickelten Cl, sowie die Menge HCl bestimmen, die nötig ist, um alles Cl, das dieselben entwickeln können, zu liefern. Vf. hat nun diese bisher in 2 Operationen ausgeführte Best. in einen einzigen Versuch zusammengefaßt. Diese Methode gründet sich darauf, daß höhere Mn-Oxyde in der Hitze durch Oxalsäure in Ggw. von verd. H_2SO_4 zerlegt werden.

[1]) Zeitschr. Krist. 39, 541—575; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1022—1024. — [2]) Stahl 24, 835. — [3]) Chemikerzeit. 28, 457—459. — [4]) Compt. rend. 138, 88—89.

Vf. führt zunächst die Umsetzungsgleichungen zwischen MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4 und HCl einerseits und denselben Oxyden sowie Oxalsäure und H_2SO_4 andererseits an. Hieraus ergibt sich, daß 1 Mol. zersetzter Oxalsäure 1 Mol. entwickeltem Cl entspricht. Zur Bestimmung bringt man $^3/_4$ bis 1 g Mn-Oxyd in eine Lsg. von Oxalsäure, H_2SO_4 und H_2O, erhitzt am Rückflußkühler und titriert mit $KMnO_4$ die nicht zersetzte Oxalsäure zurück. Die gebundene und bei der Cl-Entw. zersetzte HCl entspricht der Summe der H_2SO_4, die gebunden ist, und der zerstörten Oxalsäure. Die Titration von H_2SO_4 und Oxalsäure führt Vf. mit NH_3 und Fluoresceïn aus. Indem man die Differenz der zersetzten Oxalsäure und der gebundenen H_2SO_4 durch Titration ermittelt, wird auch die HCl-Menge gefunden. Die Vorteile dieser Methode sollen sein, daß keine besondere Überwachung nötig ist, daß die Bestimmung rasch auszuführen ist und man sie auch bei Mn-Oxyden ohne vorherige Entfernung der Carbonate ausführen kann. *Tr.*

L. L. de Coninck. Über die direkte titrimetrische Bestimmung des Mangans in Gegenwart von Eisen mittels Kaliumpermanganats; Verfahren Guyart-Volhard-Wolff. Bestimmung des Titers der Flüssigkeit [1]). — Vf. versucht zu ergründen, ob die Rk. zwischen *Manganosalzen* und $KMnO_4$ in neutraler Lsg. gemäß der Gleichung $2KMnO_4 + 3MnCl_2 + 2H_2O = 5MnO_2 + 2KCl + 4HCl$ sich vollzieht, oder ob, wie von anderer Seite behauptet wird, sich ein Teil des Manganosalzes der Oxydation zu MnO_2 entzieht und man infolgedessen weniger $KMnO_4$ verbrauchen wird, als obige Gleichung fordert. Vf. hat deshalb abgemessene $KMnO_4$-Lsgg. durch Eindampfen mit HCl reduziert und das so gebildete Manganosalz bei Ggw. von Fe mittels der gleichen $KMnO_4$-Lsg., die ihm andererseits zur Reduktion diente, titriert. Es wurden hierbei stets genau $^2/_3$ des Vol. verbraucht, welches reduziert worden war. Der Verlauf der Rk. steht also mit obiger Gleichung vollkommen im Einklang. Man erhält daher bei vorsichtigem Arbeiten bei obiger Bestimmung einwandfreie Resultate. *Tr.*

H. Lüdert. Über Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren [2]). — Angeregt durch eine Arbeit von G. von Knorre [3]) hat Vf. für die Bestimmung des *Mangans* in Ggw. von Fe bei Kontroll- und Betriebsanalysen folgendes Verfahren ausgearbeitet. Die Lsg. der Eisenspäne in HNO_3 versetzt man, nachdem sie stark mit W. verdünnt ist, mit H_2SO_4 und Ammoniumpersulfat, kocht und gibt nach dem Erkalten eine abgemessene Menge H_2O_2 von bekanntem Gehalte hinzu. Letzteres löst das MnO_2, den Überschuß von H_2O_2 titriert man hierauf mit $KMnO_4$ zurück. Ausgeschiedener Graphit wirkt bei der Methode störend, muß daher durch Filtrieren entfernt werden. Bei der Untersuchung eines Ferromangans mit 82 Proz. Mn geht alles Mn mit HNO_3 in Lsg., während dies nicht der Fall ist, wenn man die von v. Knorre vorgeschlagene H_2SO_4 zum Lösen benutzt. Zum Lösen wählt Vf. NO_3H von der D. 1,2, die später zugefügte H_2SO_4 hat die D. 1,18, die Ammoniumpersulfatlsg. enthält 120 g in 1 l. Vf. gibt

[1]) Bull. de la Soc. chim. de Belg. **18**, 56—62; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 1429. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 422—423. — [3]) Daselbst **16**, 906 und 910; vgl. JB. f. 1903, S. 606 f.

dieser modifizierten v. Knorreschen Methode vor der Hampeschen und Volhardschen Methode den Vorzug, da die Cl-Entw. des Hampeschen Verfahrens unterbleibt, die Bestimmung sich in demselben Gefäße ausführen läßt, wenig Zeit und Aufsicht benötigt und den Endpunkt der Titration deutlich erkennen läßt. *Tr.*

Andrew A. Blair. Die Bismutatmethode zur Bestimmung von Mangan [1]). — Diese von Schneider vorgeschlagene und zuerst von Reddrop und Ramage, später von Brearley und Ibbotson modifizierte Methode gründet sich darauf, daß *Mangansalze* in Ggw. von überschüssiger HNO_3 durch Wismuttetroxyd zu Übermangansäure oxydiert werden. Die gebildete Übermangansäure ist in der Kälte sehr beständig in HNO_3 (1,135), während in heißer Lsg. der Überschuß von Bi-Tetroxyd rasch zers. wird. Filtriert man daher in der Kälte das Tetroxyd ab, gibt $FeSO_4$ im Überschuß hinzu und titriert mit $KMnO_4$ das überschüssige $FeSO_4$ zurück, so läßt sich die Mn-Menge bestimmen. Da HCl die Rk. beeinflußt, das Tetroxyd aber schwer frei von Chloriden zu erhalten ist, so ist von Reddrop und Ramage wismutsaures Na vorgeschlagen worden, das man durch Erhitzen von NaOH, $Bi(NO_3)_2$ und Na_2O_2 bereitet. Um in *Stahl* das Mn zu bestimmen, löst man 1 g desselben in 50 ccm HNO_3 (1,135), kühlt dann ab und gibt 0,5 g Natriumbismutat hinzu. Hierauf erhitzt man einige Minuten, fügt SO_2, $FeSO_4$-Lsg. oder $Na_2S_2O_3$-Lsg. in genügender Menge hinzu, treibt die Stickoxyde durch Erhitzen aus, kühlt auf 15° ab, setzt nochmals wismutsaures Salz zu, rührt einige Minuten um und filtriert nach weiterem Zusatz von mit HNO_3 angesäuertem W. durch ein Asbestfilter. Zu dieser Fl. läßt man hierauf mittels einer besonders konstruierten Pipette ein abgemessenes Vol. $FeSO_4$-Lsg. fließen und titriert den Überschuß mit $KMnO_4$ zurück. Bei *Gußeisen* löst man 1 g in 25 ccm HNO_3 (1,135), filtriert, nachdem die Rk. vollendet, und verfährt wie oben. Bei Analysen von Weißeisen behandelt man die Lsg. mehrere Male mit Wismutsalz, um gebundenen C zu zerstören. Eisenerze, die weniger als 2 Proz. Mn enthalten, werden im Platintiegel mit konz. H_2SO_4, W. und HF eingedampft und der Rückstand nach dem Abkühlen mit HNO_3 (1,135) aufgenommen. Ist der ungelöst bleibende Anteil gering, so filtriert man ihn ab und behandelt das Filtrat wie oben; ist er beträchtlich, so schmilzt man ihn mit $KHSO_4$, löst die Schmelze in HNO_3-haltigem W. und verdampft diese mit dem Hauptfiltrat vereinigte Lsg. nahezu zur Trockne. Den Rückstand nimmt man hierauf in HNO_3 auf und verarbeitet die Lsg. wie oben. Bei Manganerzen und Mn-reichen Eisenerzen nimmt man von der eventuell mit H_2SO_4 hergestellten Lsg. mittels einer genauen Pipette so viel aus der auf ein bestimmtes Vol. gebrachten Fl. heraus, daß diese mit HNO_3 auf 50 bis 60 ccm gebrachte Fl. einer 1 bis 2%igen Mn-Lsg. entspricht. Ferromangan wird wie Stahl in Lsg. gebracht und die verdünnte Lsg., wie bei Manganerzen angedeutet, verarbeitet. Ferrosilicium löst man mit H_2SO_4 und HF und verfährt im übrigen wie bei Fe-Erzen. Cr-Stahle bieten keine Schwierigkeiten, bei Wolframstahlen verursacht die Beseitigung der Wolframsäure zuweilen einige Mühe. Etwaige beim Lösen benutzte HCl muß durch wiederholtes Abdampfen mit HNO_3

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 793—801.

beseitigt werden. Die $KMnO_4$-Lsg. enthält 1 g im Liter, die Fe-Lsg. 12,4 g Ferroammoniumsulfat und 50 ccm starke H_2SO_4 im Liter. Da die Stärke der Fe-Lsg. sich leicht ändert, so muß sie jedesmal erst vor dem Gebrauche gegen die beständige $KMnO_4$-Lsg. eingestellt werden, indem man hierbei möglichst die gleichen Bedingungen einhält, wie sie bei der eigentlichen Mn-Bestimmung vorgeschrieben sind. Die $KMnO_4$-Lsg. kann man entweder gegen Fe oder gegen Stahl von bekanntem Mn-Gehalt oder schließlich gegen reines Mn-Salz einstellen. Die Empfindlichkeit der Mn-Rk. in HNO_3-Lsg. mit Natriumbismutat ist so groß, daß man in 50 ccm Lsg. noch 0,000005 g Mn an der Färbung erkennen kann. Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen ist diese Methode sehr genau. HCl sollte man nach Möglichkeit vermeiden, das Filtrat muß ganz klar sein und darf kein Bismutat enthalten, da dieses sonst mit $FeSO_4$ reagieren würde. *Tr.*

Paul Artmann. Meßgefäß für die maßanalytische Bestimmung des Mangans nach Schneider[1]). — Bei der volumetrischen Bestimmung des *Mangans* nach Schneider[2]) und bei der Bestimmung des Cers nach Wägner und Müller[3]) soll die oxydierte Lsg. von Bi_2O_4 abgegossen oder filtriert werden. Einfacher ist es, die zu titrierende Flüssigkeit nach Absetzen des Niederschlages abzupipettieren. Vf. empfiehlt hierzu ein näher beschriebenes Meßgefäß, welches unten in einer Spitze ausläuft und auf einem Holzfuße montiert ist. *Dz.*

J. Köster. Über die elektrolytische Bestimmung des Mangans[4]). — Nach Vf. kann man *Mangan* in 25 Min. elektrolytisch abscheiden, wenn man als Anode eine gut mattierte Schale aus Platiniridium, als Kathode eine Platinelektrode benutzt, die 600 bis 700 Umdrehungen im Elektrolyten ausführt. Der Elektrolyt (110 bis 130 ccm Fl.) enthält außer Mn-Salz (nicht Chlorid) 5 bis 10 g essigsaures NH_4, 2 bis 3 g Chromalaun und einige ccm A. Die Spannung sei 7 Volt bei einer Stromdichte $ND_{100} = 4$ bis 4,5 Amp. Vor dem Einschalten des Stromes erhitzt man die Fl. auf 75°; steigt während der Elektrolyse die Temperatur auf 85°, so fügt man kaltes W. hinzu. Um festzustellen, ob alles Mn ausgefällt, prüft man, ob nach Zufügen von W. an den blanken Stellen der Schale sich noch Braunfärbung zeigt. Die Niederschläge werden mit heißem W. gewaschen, durch Glühen in Mn_3O_4 übergeführt, geringe Mengen von anhaftender CrO_3 werden dann mit heißem W. entfernt. Weitere Versuche des Vfs. zeigten, daß bei rotierender Elektrode A. den Chromalaun ersetzen kann. Der Elektrolyt enthielt Mn-Salz (nicht Chlorid), 10 g essigsaures NH_4 und 10 ccm 96 %igen A. Bei 0,2 g Mn oder weniger Mn sei $ND_{100} = 4$ bis 4,5 Amp. bei 7 bis 8 Volt bei 75 bis 85°. Ist mehr Mn zugegen, so wähle man 2 Amp. und 4 bis 5 Volt. Mehr als 0,3 g Mn gibt keinen vollkommen haftenden Niederschlag. *Tr.*

J. C. Olsen und W. S. Rapalje. Zusammensetzung von vier Mangansulfiden[5]). — Nach einer Übersicht über die in der Literatur über *Mangansulfide* vorhandenen Angaben stellen Vff. fest, daß beim

[1]) Österr. Chemikerzeit. **6**, 562. — [2]) Monatsh. Chem. **9**, 242; JB. f. 1888, S. 2552. — [3]) Ber. **36**, 282; JB. f. 1903, S. 484. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 553—554; vgl. auch JB. f. 1903, S. 611. — [5]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 1615—1622.

Fällen einer neutralen Mn-Lsg. mit Ammoniumsulfid ein blaßrötlicher, mit K- oder Na-Sulfid ein ziegelroter Niederschlag entsteht. Der blaßrote Niederschlag verändert beim Auswaschen in H_2S- oder H-Atmosphäre seine Farbe und wird grün, an der Luft oxydiert er sich zu braunem Sesquioxyd. Der ziegelrote Niederschlag verändert sich nicht beim Auswaschen unter Luftabschluß. Die Niederschläge wurden auf ihren Wassergehalt untersucht. Die Analysen differierten stark, da die Niederschläge freien S (4 bis 14 Proz.) enthalten, der sich nur zum Teil durch CS_2 extrahieren ließ. Das rote Sulfid ist ziemlich anhydrisch, das blaßrötliche besitzt dagegen einen beträchlichen, jedoch schwankenden Wassergehalt. Vff. glauben, daß das letztere Sulfid ein variables Gemisch zweier Mn-Sulfide, eines roten und grauen, ist, da sie beim Trocknen des blaßroten Sulfids im H_2S-Strom bei reichlicher Behandlung mit H_2S eine graue Masse an der Oberfläche erhalten. Diese, für sich untersucht, enthielt viel Wasser und lieferte beim Verreiben mit rotem Sulfid die charakteristische Fleischfarbe des blaßroten Mn-Sulfids. Schließlich existiert noch ein grünes Sulfid, das, wie oben angegeben, allmählich aus mit Ammoniumsulfid gefälltem blaßrötlichen MnS sich bildet und auch durch Erhitzen desselben in H-Atmosphäre auf 360° erhalten wird. Es ist an der Luft so beständig, daß es sich, selbst auf 100° erhitzt, nicht in braunes Oxyd verwandelt, enthält aber auch etwas freien S (1 bis 4 Proz.) und ist gleich dem roten Sulfid anhydrisch. Den Unterschied in der Farbe führen Vff. auf eine Verschiedenheit des Molekularbaues zurück. Das grüne Sulfid ist wahrscheinlich ein Komplexes des roten. Es ist deutlich kristallinisch und grobkörnig, äußerst beständig und entsteht erst durch Umwandlung aus den instabilen roten Modifikationen, die deshalb bei den Fällungen immer zunächst auftreten. *Si.*

J. C. Olsen, E. S. Clowes und Wm. O. Weidmann. Bestimmung von Mangan als grünes Sulfid[1]. — Vff. konstatieren, daß beim Zufügen von Mn-Salz zu einer heißen Ammoniumsulfidchloridlsg. das sich zunächst als blaßroter Niederschlag abscheidende *Mangansulfid* in jedem Falle bald in grünes Sulfid übergeht, während dies beim Zugießen von Ammoniumsulfid zu einer heißen Mn-Ammoniumchloridlsg. nur in vereinzelten Fällen geschieht. Zur quantitativen Bestimmung von Mn als grünes Sulfid haben Vff. folgende Methode ausgearbeitet. Auf 150 mg Mn werden 10 ccm einer 5 n-NH_4Cl-Lsg. (oder 2,75 g festes Salz) und die 5 fache Menge des theoretisch zur Fällung nötigen Ammoniumsulfids verwandt. Die Mn-Lsg. wird möglichst konz. in die heiße Lsg. von Ammoniumsulfid und -chlorid eingegossen und unter Umrühren so lange erhitzt, bis die anfänglich blaßrote Farbe des Niederschlages über Grau in Grün völlig umgeschlagen ist. Nach etwa $1/2$ stündigem Erhitzen ist dies der Fall, meist schon früher. Einige Vorsichtsmaßregeln sind zu beachten. Die Ammoniumsulfidlsg. darf vor der Fällung nicht zu lange erhitzt werden, da sich $(NH_4)_2S$ leicht verflüchtigt; auch muß die Lsg. kurz vorher frisch bereitet sein, damit kein gelbes Sulfid vorhanden ist, das MnS wieder auflösen würde. Das Digerieren des Niederschlages darf ebenfalls nicht zu lange fortgesetzt werden, damit der erforderliche Überschuß an $(NH_4)_2S$ in der Lsg. erhalten bleibt — eventuell muß dieses

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1622—1627.

in kleinen Mengen ersetzt werden — und damit sich kein gelbes Sulfid bildet. Der Niederschlag setzt sich rasch ab und läßt sich mit dest. H_2O, dem etwas Ammoniumsulfid und -chlorid zugegeben ist, gut auswaschen. Nach dem Trocknen wird das Filter für sich verbrannt, der Niederschlag, mit 2 bis 3 fachem Vol. Schwefel gemengt, im Roseschen Tiegel im As-freien H-Strom geglüht und gewogen. 14 angeführte Analysen stimmen gut überein; bei Vergleichsanalysen, die nach der Volhardschen Methode ausgeführt sind, ergibt sich Übereinstimmung bis auf 0,2 Proz. *Si.*

Georg Kaßner. Über Selbstreinigung einer eisenhaltigen Manganlösung [1]). — Vf. beobachtete, daß eine eisenhaltige *Manganlsg.*, als sie im lose verschlossenen Becherglase stehen blieb, neben den Mn-Salzkristallen einen bräunlichen Niederschlag abgesetzt hatte, der sich bei näherer Prüfung als eisenhaltig erwies, während die Lsg. Fe nicht mehr enthielt. Man kann dieses Verhalten zur Selbstreinigung einer unreinen Fe-haltigen Mn-Lsg. benutzen, wenn Fe in Oxydulform vorliegt. Man läßt die genau neutralisierte Lsg. entweder an der Luft stehen oder bläst Luft in die Lsg. Das Fe wird dann als basisches Salz, z. B. als $Fe_2O(SO_4)_2$ abgeschieden. Offenbar bewirkt Mn die raschere Übertragung des Luftsauerstoffs auf das Eisenoxydulsalz. Möglicherweise ist bei dem geschilderten Verhalten die Konz. der Lsg. von Einfluß. Vf. hatte eine fast gesättigte Lsg. benutzt. *Tr.*

V. Auger und M. Billy. Über die Manganimanganate der alkalischen Erden [2]). — In der Literatur sind Sr-, Ca-, Ba-Manganate verzeichnet, die auf trockenem Wege dadurch bereitet wurden, daß MnO_2 mit einer Mischung von Base und Nitrat sowie Chlorat auf hohe Temperatur erhitzt wurde. Alle diese beschriebenen Prodd. entsprechen nicht den für diese Verbb. angegebenen Formeln, sie enthalten weniger O, als der Formel MnO_4M entspricht, auch ist das von Dulaurier beschriebene Ca-Manganat nur ein Gemisch von MnO_2 und Ca-Manganit. Vff. haben nun, um zu möglichst reinen Prodd. zu gelangen, bei Temperaturen zwischen 180 und 250° Mischungen von $KMnO_4$, Erdalkalibase und einem Schmelzgemisch von Alkalinitraten erhitzt. Hierbei entwickelt sich O, es entstand eine grüne Masse, die, mit geeigneten Lsgs.-Mitteln behandelt, ein blaugrünes, in W. unlösliches Pulver gab von der allgemeinen Formel $Mn_2O_8M_3, H_2O = OH.M.O.MnO.O.M.O.MnO_2.O.M.OH$. Vff. bezeichnen diese Verbb. als Manganimanganate. Man kann auch Lithiumsalze zu diesem Verfahren benutzen, man erhält dann analoge Verbb. Vorstehende Mitteilung befaßt sich nur mit der Beschreibung der Darst. von *Baryummanganimanganat*. Baryummanganat findet in der Industrie unter dem Namen Kasseler-Grün als Farbe Verwendung. Rosenstiehl hat einer solchen Verb. die Zus. $2MnO_3BaO$ gegeben. Vff. haben nach der angegebenen Methode auch bei verschieden gewählten Versuchsbedingungen das genannte Prod. bereitet und erhielten immer dasselbe Prod. Die Analyse eines so bereiteten grünen Prod. führte zu der Formel $Mn_2O_8Ba_3 + H_2O$. Dieses Baryummanganimanganat verliert sein W. selbst bei Rotglut nicht, es läßt sich der W.-Gehalt nur indirekt nachweisen. *Tr.*

[1]) Arch. Pharm. **242**, 407—409. — [2]) Compt. rend. **138**, 500—502.

Dioscoride Vitali. Beitrag zum chemisch-toxikologischen Nachweis von Kaliumpermanganat [1]). — Wegen seiner oxydierenden Wirkung ist *Kaliumpermanganat* für Gewebe und Fll. im tierischen Organismus ein starkes Gift. Bei Abwesenheit freier Mineralsäuren tritt die Oxydation wie folgt ein: $H_3KMn_4O_{10} = 4MnO_2 + H_2O + KOH$, während, wenn genügend freie Säure vorhanden ist, der Prozeß, wie folgt, verläuft: $2MnKO_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O + 5O$. Da im Organismus, außer den geringen Mengen HCl im Magen, freie Säuren nicht vorkommen, so wird $KMnO_4$ in $MnO_2.H_2O$ übergehen, wenn es in den Organismus gelangt. Ein Gegenmittel, wie H_2O_2, kann nicht in Betracht kommen, da diese Umwandlung zu rasch vor sich geht. Fein geschnittenes Fleisch färbt sich durch $KMnO_4$ braun, nach dem Einäschern und Erhitzen der Asche mit konz. H_2SO_4 nach Zusatz von BrO_3K wird Mn durch die Violettfärbung erkannt. Mit wenig konz. HCl gab obiges Fleisch eine intensive rotbraune Färbung, die auf Zusatz von W. und JK enthaltender Stärke intensiv blau wird. Die gleiche Färbung entsteht beim Erhitzen obigen Fleisches mit alkoh. Guajakharztinktur in Ggw. von W. Gibt man zu solchem Fleisch die 10 bis 20fache Menge konz. HCl und dann Aloin, so entsteht Rotfärbung. Eine Violettfärbung tritt ein, wenn man in Ggw. von W. eine ätherische Phtalinlsg., dann HCl und schließlich KOH zugibt und schüttelt. Wird obiges Fleisch mit verd. HCl und einigen Tropfen Anilinsulfatlsg. versetzt, so wird die Mischung beim Schütteln blau oder blaugrün. $MnO_2.H_2O$ bildet mit Eiweiß ein Manganalbuminat. $KMnO_4$ färbt das Gewebe nur oberflächlich braun, im Innern kann daher die Fäulnis weiter gehen, und bei der Fäulnis auftretendes Schwefelammonium führt MnO_2 in Oxyd bzw. MnS über, d. h. die Braunfärbung verschwindet. Die tödliche Dose beträgt beim Meerschweinchen pro Kilo etwa 0,2 g, für den Menschen berechnet sich die tödliche Menge auf 10 g. Ein durch $KMnO_4$ braun gefärbtes Gewebe gibt mit H_2O_2 Gasentw., die in geringerem Maße auch von Fibrin hervorgerufen wird. *Tr.*

Th. Macalpine, London. Verfahren zur Herstellung einer leicht Sauerstoff abspaltenden Manganverbindung. [D. R.-P. Nr. 152018] [2]). — Eine leicht O abgebende Verb. wird erhalten, wenn man eine wäss. Lsg. von Alkalicarbonat mit Acetylen sättigt und eine Lsg. von *Kaliumpermanganat* hinzufügt, wobei ein Überschuß des letzteren zu vermeiden ist. *Bsch.*

Binet du Jassonneix. Über Reduktion von Manganoxyden durch amorphes Bor und Darstellung eines neuen Bormangans [3]). — Troost und Hautefeuille [4]) haben *Bormangan*, MnB_2, dargestellt; Vf. erhält, wenn er ein Gemenge von Manganoxyd mit überschüssigem amorphen Bor in einem Kohleschiffchen im elektrischen Ofen erhitzt, ein glänzendes Metallpulver, das aus kleinen glitzernden Kristallen ($D.^{15}$ 6,2) besteht und der Formel MnB entspricht. Es schließt sich den von Moissan im elektrischen Ofen dargestellten Verbb. FeB, NiB und CoB an, verbindet sich unter Entflammung mit Fluor bei gewöhnlicher

[1]) Boll. chim. farm. 43, 493—504; Ref. Chem. Centr. 75, II, 794—795. — [2]) Patentbl. 25, 1009. — [3]) Compt. rend. 139, 1209—1211. — [4]) Daselbst 81, 1263; JB. f. 1875, S. 212.

Temperatur, mit Cl- und Br-Dampf bei Rotglut. Es wird von flüssigem Br nicht angegriffen, von Joddampf selbst bei hoher Temperatur nur oberflächlich. O oxydiert es beim Erhitzen ohne Entzündung, N ist bei Rotglut ohne, oberhalb 1000° von geringer Wirkung. Von kaltem H_2O wird es langsam zers. unter Entw. von H und Bildung von $Mn(OH)_3$ und $B(OH_3)$. Auch von verd. Säuren und Laugen wird es zers. Schon Wasserdampf greift es an, und mit HCl-Gas bildet es bei Rotglut $MnCl_2$ und BCl_3. NH_3-Gas verändert es oberhalb 1000° weitgehend unter Bildung von B- und Mn-Stickstoffverbb., die in Säuren selbst in der Wärme unlöslich sind und nur mit schmelzendem Alkali aufgeschlossen werden können. *Si.*

Chrom.

J. Bach, Riga. Verfahren zur Herstellung feuerfester Gegenstände aus Chromerz. [D. R.-P. Nr. 154750] [1]). — *Chromerz* wird mit einem Gemisch von Schamotte und Tonerdehydrat, eventuell unter Zugabe C-reicher Stoffe brikettiert und gebrannt. *Bsch.*

Chemische Fabrik Griesheim-Electron, Frankfurt a. M. Verfahren zur Umwandlung von Chromeisenstein in Kaliumchromat. [D. R.-P. Nr. 151132] [2]). — *Chromeisenstein* und KOH werden bei Luftzutritt erhitzt. Die Rk. beginnt bei 300° und ist bei 500° beendet. Die Schmelze wird ausgelaugt, die Lsg. durch Kalk gereinigt, das Filtrat eingedampft, wobei Kaliumchromat fast quantitativ ausfällt. Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Oxydation des Chromerzes bei niedrigerer Temperatur, als sie bisher erforderlich war, vor sich geht, und daß die Verarbeitung der Schmelze sehr glatt verlaufen soll. *Bsch.*

A. Moulin. Kolorimetrische Chrombestimmung [3]). — Zu dieser Bestimmung verwendet Vf. eine CrO_3-Lsg., von der jeder ccm 0,00005 CrO_3 oder 0,000026 Cr entspricht, sowie eine Lsg. von Diphenylcarbazid, die 2 g dieses Prod. in 100 ccm A. (90°) und 10 ccm Essigsäure gelöst enthält und dann mit A. auf 200 ccm aufgefüllt ist. Bei Ausführung der Bestimmung löst man etwa 0,25 bis 0,50 g der auf Cr zu prüfenden Probe, führt Cr am besten in Ggw. von überschüssigem KOH mittels H_2O_2 in Chromat über, trennt nach vollendeter Oxydation die durch KOH erhaltene Fällung und bringt das Filtrat nach genauem Neutralisieren mit Essigsäure auf ein bestimmtes Vol. Von der Diphenylcarbazidlsg. bringt man 2 ccm in das Kolorimetergefäß, verd. mit W. und gibt eine gewisse Menge der zu prüfenden CrO_3-Lsg. hinzu. Das Diphenylcarbazid gibt mit Chromsäure oder Chromaten eine schöne intensive purpurviolette Färbung. Die Intensität der Färbung tritt erst nach einigem Stehen ein. Das Reagens muß immer in genügender Menge zur Verwendung kommen. *Tr.*

B. Glasman. Über eine oxydimetrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander [4]). — Nach Cl. Zimmermann [5]) werden *Chromisalze* bei Ggw. von H_2SO_4 durch Zn zu Chromoxydulsalzen red.,

---

[1]) Patentbl. 25, 1818. — [2]) Daselbst, S. 779; vgl. auch JB. f. 1903, S. 615 u. 617. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 295—296. — [4]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 506—508. — [5]) Ann. Chem. 213, 322; JB. f. 1882, S. 1286.

welche mit Permanganatlsg. von bekanntem Wirkungswert und Rücktitration mit Ferrosulfat bestimmt werden können. Eisenoxydsalze werden durch SO_2 zu Oxydulsalzen red., Chromiverbb. hingegen nicht. Durch Kombination der beiden Verfahren lassen sich beide Oxyde nebeneinander bestimmen. Die Lsg., welche nicht mehr als 0,05 g Cr_2O_3 enthalten darf, wird in einem Kolben mit Bunsenventil mit SO_2 red., der Überschuß des letzteren durch Erhitzen im CO_2-Strom verjagt; nach dem Erkalten wird Fe mit Permanganat titriert. Die wieder oxydierte Fl. wird mit $H_2SO_4 + Zn$ red. und auf dem Sandbade erwärmt, bis die Fl. eine rein himmelblaue Farbe hat. Jetzt wird mit Permanganatlsg. nach Zimmermann titriert. Die Beleganalysen zeigen eine befriedigende Genauigkeit des Verfahrens, welches für die Analyse von *Chromeisenstein* und *Chromeisenlegierungen* anwendbar ist. *Dz.*

F. Southerden. Die Trennung von Eisen und Chrom mittels geschmolzenen Kaliumnitrats [1]). — Unter Einhaltung bestimmter Bedingungen gelingt es dem Vf., das bekannte Verfahren sehr rasch durchzuführen. Der *Eisen* und *Chrom* enthaltende Hydroxydniederschlag wird möglichst trocken in ein Reagenzrohr gebracht, 1 bis 2 kleine KNO_3-Kristalle zugefügt und einige Zeit bei niederer Temperatur erhitzt. Man setzt nun etwas $KHSO_4$ zu, erhitzt, bis braune Dämpfe sich entwickeln, kühlt ab, setzt W., dann NH_3 bis zur alkalischen Rk. zu, filtriert und prüft den Rückstand nach Lsg. in HCl auf Fe. Im Filtrat prüft man mit $AgNO_3$ auf Chromsäure. Das Verfahren, das auch auf Chromeisenstein anwendbar ist, kann in wenigen Minuten durchgeführt werden. *Dz.*

W. Appelius. Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern und Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen [2]). — I. *Bestimmung des Chromoxyds in Chromledern.* Die Methode von Stiasny liefert, wenn man beim Fällen mit NH_3 Glasgefäße verwendet, zu hohe Werte, richtige bei Anwendung von Platin- oder Porzellanschalen. Schneller und einfacher ist aber das folgende vom Laboratorium der Deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie ausgearbeitete Verfahren. 1 bis 2 g Chromleder werden im Pt-Tiegel verascht, der Rückstand mit 2 bis 3 g eines Gemenges von 60 Tln. Na_2CO_3, 20 Tln. K_2CO_3 und 4 Tln. $KClO_3$ zunächst bei bedecktem Tiegel, zuletzt 10 bis 15 Minuten vor dem Gebläse geglüht. Die Schmelze löst man in warmem W. und bestimmt die Chromsäure durch Titration mit Thiosulfat. — II. *Trennung des Chromoxyds von der Tonerde bei Gegenwart von Tonerdesalzen.* Mitbearbeitet von Hans Sichling. Die nach I. von 2 bis 5 g Leder erhaltene Schmelze wird in warmem W. gelöst, von unl. $BaCO_3$ eventuell filtriert, mit HCl und A. red. und warm mit NH_3 gefällt. Der mit warmem W. gewaschene Niederschlag, $Al_2O_3 + Cr_2O_3$, wird geglüht und gewogen, mit obiger Mischung aufgeschlossen, die Chromsäure bestimmt und als Chromoxyd berechnet; aus der Differenz ergibt sich Al_2O_3. Man kann auch in einem aliquoten Teil der Lsg. der Schmelze Cr_2O_3, in einem anderen Teile $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ bestimmen. *Dz.*

---

[1]) Chem. News 89, 183. — [2]) Collegium 1904, S. 124—128; Ref. Chem. Centr. 75, I, 1428—1429.

W. Herz. Über die Natur der alkalischen Lösung von Chromhydroxyd[1]). — Die von Kremann[2]) gegen die Auffassung der Auflsg. des *Chromhydroxyds* in Alkali als einer kolloidalen Lsg. gemachten Einwürfe sind nicht stichhaltig. Chromalaun ist für die Dialysatorversuche ungeeignet, weil er Chromschwefelsäure enthält, deren Alkalisalze diffundieren. *Dz.*

Max Gröger. Über die Chromate von Zink und Cadmium[3]). — Anschließend an eine frühere Untersuchung[4]) über das Verhalten der Chromate von K, Na und NH_4 bei der Fällung von Kupfersalzlsgg. wurde die Wirkung dieser Fällungsmittel bei Zink- und Cadmiumsalzen untersucht. Bei der Fällung von überschüssigem $ZnCl_2$ mit K_2CrO_4 wurde die Verb. $4\,ZnO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O$ erhalten; bei andauernder Behandlung mit warmem W. hinterbleibt das unl. *basische Zinkchromat* $4\,ZnO.CrO_3.3\,H_2O$ oder $ZnCrO_4.3\,Zn(OH)_2$ als dunkelgelbes, lockeres Pulver. Bei größerer Konz. der Lsgg. wurde die gleiche Verb. erhalten. Beim Glühen erfolgt Zers. nach der Gleichung $2(4\,ZnO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O) = 2\,K_2CrO_4 + (8\,ZnO + 3\,Cr_2O_3) + O_9 + 6\,H_2O$. Bei Anwendung eines Chromatüberschusses ist der Niederschlag wenig chromsäure- aber bedeutend kalireicher als mit Zinksalzüberschuß. Bei Behandlung mit warmem W. entsteht wieder das gleiche basische Zinkchromat. Die Wirkung eines Überschusses von K_2CrO_4 scheint darin zu bestehen, daß dieses der primär entstehenden Verb. $4\,ZnO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O$ Chromsäure entzieht, unter Bildung eines stärker basischen Chromats, welches im Entstehungszustande eine der austretenden Chromsäuremenge entsprechende Menge Kaliumchromat (vielleicht auch Kaliumbichromat) absorbiert. Bei der Fällung von $ZnCl_2$ mit Natriumchromat entsteht nicht eine dem Kaliumzinkchromat analoge Na-Verb., sondern das basische Zinkchromat, $4\,ZnO.CrO_3.2\,H_2O$. Ammoniumchromat gibt mit überschüssigem $ZnCl_2$ eine Ammoniumverb., die schon durch Berührung mit dem Waschwasser stark zers. wird. Die Zus. derselben entspricht nicht der auf gleiche Weise erzeugten K-Verb. Dem mit überschüssigem NH_4-Chromat erhaltenen Niederschlag dürfte die Formel $2\,ZnO.(NH_4)_2O.2\,CrO_3.H_2O$ zukommen. Beim Erhitzen dieser Verb. tritt plötzliche Zers. ein, und es hinterbleibt ein schwarzgrauer, aus ZnO und Zinkchromit bestehender Rückstand. Wird Cadmiumchlorid mit K_2CrO_4 gefällt, so entsteht, gleichgültig, ob bei der Bildung das Cd-Salz oder K_2CrO_4 im Überschusse vorhanden sind, die Verb. $4\,CdO.K_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O$ (*Kaliumcadmiumchromat*). Bei Anwendung von Cd-Sulfat wird die gleiche Verb. erhalten. Durch kochendes W. wird sie langsamer zers. als die Zn-Verb.; die größere Beständigkeit der Cd-Verb. zeigt sich auch beim Glühen, indem W. auf den Rückstand nur schwierig einwirkt, wobei sowohl K als auch Cd als Chromat in Lsg. gehen, der ungelöste Teil aber noch chromathaltig ist. Mit Na_2CrO_4 fällt nur eine geringe Menge eines blaßgelben Niederschlags aus, während die Hauptmenge des Cd in Lsg. bleibt. Eine Natriumverb. entsteht hierbei nicht. Beim Vermischen der Lsgg. von $CdCl_2$

---

[1]) Jahresber. d. Schles. Gesellsch. f. vaterl. Kultur, Naturw. Sektion; Ref. Chem. Centr. 75, II, 178. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 33, 87; 35, 48. — [3]) Wien. Akad. Ber. 113, 155—171. — [4]) Daselbst 112, 253; JB. f. 1903, S. 676.

und $(NH_4)_2CrO_4$ bleibt die Fl. anfangs klar, bald beginnt aber die Ausscheidung eines dunkelgelben kristallinischen Niederschlags; derselbe ist eine Ammoniumverb. und hat, unabhängig, ob $CdCl_2$ oder Chromatüberschuß angewendet wird, die Zus. $4\,CdO.(NH_4)_2O.4\,CrO_3.3\,H_2O$. Bei andauernder Behandlung mit kochendem W. hinterbleibt ein ammoniumfreies basisches Cadmiumchromat. Vf. faßt am Schlusse der Arbeit die bisher gemachten Beobachtungen bei der Fällung der Chloride von Cu, Zn und Cd mit Alkalichromaten zusammen. Die Verbb., welche mit einem Überschusse des Schwermetalls erhalten werden, zeigen analoge Zus. und können als basische Salze der Monochromsäure H_2CrO_4, oder auch der Bichromsäure aufgefaßt werden. Die bei der Untersuchung der dargestellten Verbb. angewendeten Analysenmethoden werden kurz beschrieben. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Dz.*

Samuel Henry Clifford Briggs. Die hexahydratisierten Doppelchromate. Magnesium- und Nickelverbindungen [1]). — *Nickelkaliumchromat*, $K_2Ni(CrO_4)_2.6\,H_2O$, wurde erhalten durch Zusatz von K_2CrO_4-Lsg. zu einer Ni-Acetatlsg. und Kühlung auf — 6°; gelblichgrüne Kristalle. *Nickelrubidiumchromat*, $Rb_2Ni(CrO_4)_2.6\,H_2O$, gelblichgrüne Kristalle, welche in ähnlicher Weise wie das K-Salz erhalten werden und bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig verwittern. *Nickelcäsiumchromat*, $Cs_2Ni(CrO_4)_2.6\,H_2O$, Kristalle, die durch kaltes W. kaum verändert, durch warmes W. zers. werden. *Magnesiumkaliumchromat*, $K_2Mg(CrO_4)_2.6\,H_2O$, kleine, citronengelbe Kristalle. *Magnesiumrubidiumchromat*, $Rb_2Mg(CrO_4)_2.6\,H_2O$, glänzende, citronengelbe, bei gewöhnlicher Temperatur beständige Kristalle. *Magnesiumcäsiumchromat*, $Cs_2Mg(CrO_4)_2.6\,H_2O$, in ähnlicher Weise wie das Rb-Salz dargestellt. *Dz.*

Ludwig Perl und Victor Stefko. Untersuchung von Chromeisenstein [2]). — Vff. schließen den *Chromeisenstein* auf, indem sie ihn, fein zerrieben, mit einem Gemenge von 3 Tln. kohlensaurem Natriumkalium und 1 Tl. Boraxglas 5 bis 8 Stunden im Platintiegel mäßig glühen. Die Schmelze wird mit verd. H_2SO_4 aufgenommen und in einem aliquoten Teil der Lsg. nach Oxydation mit $KMnO_4$ das Cr durch Titration ermittelt, entweder jodometrisch oder mit Mohrschem Salze. Der andere Teil der obigen Lsg. kann zur Bestimmung der anderen Elemente dienen. *Tr.*

Louis Duparc und Auguste Leuba. Zur quantitativen Untersuchung des Chromits [3]). — 0,3 g der feinstzerkleinerten Probe von *Chromit* werden mindestens 8 Stunden im Pt-Tiegel mit Soda geschmolzen, dann in W. gelöst, mit HCl eingedampft, SiO_2 abgeschieden und filtriert. Man fällt Cr, Fe und Al durch NH_3, wägt das Oxydgemisch, schließt nochmals mit Soda auf, filtriert nach der Lsg. von Fe_2O_3 ab, neutralisiert mit HNO_3, fällt Al_2O_3 mit NH_3 bei Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels und erhält den Niederschlag bei doppelter Fällung chromfrei. Im Filtrat fällt man Cr als Bleichromat oder nach erfolgter Reduktion als Cr_2O_3. *Dz.*

[1]) Chem. Soc. J. 85, 677—681; vgl. auch JB. f. 1903, S. 619. — [2]) Stahl 24, 1373. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 201—203; Ref. Chem. Centr. 75, II, 477.

Auguste Leuba. Einwirkung von Salpetersäure und Essigsäure auf Alkalichromate [1]). — Zur Lsg. der Sodaschmelze bei der *Chromitanalyse* (siehe vorstehendes Referat) wird HNO_3 verwendet. Der Umstand, daß die gefällten Fe- und Al-Hydroxyde etwas Cr enthielten, führt Vf. auf eine reduzierende Wirkung von HNO_3 zurück. Ebenso wirkt auch Essigsäure. *Dz.*

K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier. Chromatodipersaures Ammonium [2]). — Wiede [3]), welcher Salze der *Überchromsäure* mit Pyridin und anderen organischen Basen herstellte, hat die empirischen Formeln noch nicht strukturchemisch gedeutet. Nach den Vff. kommt diesen Verbb. sehr wahrscheinlich die Formel $O_3\ Cr^{VII}.O.OMe'$ zu; das Chrom schließt sich diesbezüglich dem Mangan an. Das den Chromaten ähnlich gefärbte Salz $O_2 \cdot Cr:(O.O.NH_4)_2$ wurde dargestellt, indem das durch HN_3 in der Kälte gefällte und gut gewaschene Chromhydroxyd mit dem halben Vol. W. gemischt, mit Eis gekühlt und zu 3 Gew.-Tln. dieser Paste 2 Tle. 30%iges H_2O_2 zugesetzt werden. Nach 20 Minuten setzt man 10%iges NH_3 zu und erhält nach etwa $^1/_4$ Stunde dunkelrote Kriställchen, deren Farbe zwischen der des Chromsäureanhydrids und der des roten Phosphors die Mitte hält, von der Formel $O_2 \cdot Cr:(O.O.NH_4)_2$. An feuchter Luft geht die Verb. unter Sauerstoffverlust in Chromat über; quantitativ erfolgt diese Rk., wenn man die Kristalle mit W. von Zimmertemperatur übergießt. Der Verlust beträgt zwei Sauerstoffatome pro Mol.; es sind demnach zwei Superoxydsauerstoffatome im Mol. vorhanden, das Salz ist daher als *chromatodipersaures Ammonium* zu bezeichnen. Die Kristalle sind bipyramidal, im reflektierten Licht tief rötlichgelb, doppeltbrechend mit lebhaften Polarisationsfarben. Die Substanz ist sehr explosiv. Mit W. tritt Sauerstoffentw. auf, welche durch 10%ige NH_3- oder KOH-Lsg. verlangsamt wird; bei Ggw. von H_2O_2 findet bei tiefer Temperatur sogar Rückbildung des persauren Salzes statt. Die Substanz kann auch erhalten werden, wenn man 3 g Ammoniumbichromat in 20 g W. löst und mit 7 g wäss. 10%igem NH_3 versetzt; man kühlt die Fl. mit Eis und setzt 5 g 30%iges H_2O_2 zu. Mit verd. H_2SO_4 färbt sich das Salz blau und dann unter heftiger Sauerstoffentw. grün; die blaue Farbe deutet auf die vorübergehende Bildung von CrO_5H hin. Mit Essigsäure entsteht das Ammoniumsalz der Überchromsäure; aus Kaliumchromat, Essigsäure und H_2O_2 entsteht wahrscheinlich das von Wiede entdeckte $CrO_5K + H_2O_2$. Zur Erklärung des äußerlichen Gegensatzes zwischen Chromaten und dipersaurem Salz einerseits und den Perchromaten andererseits wird man für die letzteren siebenwertiges Chrom annehmen dürfen. Zum Schlusse wird die Arbeit von Patten [4]), der die Existenz der Überchromsäure bezweifelt, kritisiert. *Dz.*

K. A. Hofmann und H. Hiendlmaier. Das primäre Ammoniumsalz der Chromatodipersäure [5]). — Die Annahme, daß Pyroverbb. in den blauen *Perchromaten* vorhanden seien, ist deshalb unzulässig, weil

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 303—304; Ref. Chem. Centr. 75, II, 849. — [2]) Ber. 37, 1663—1667. — [3]) Ber. 30, 2180; 31, 516, 3139; 32, 378; JB. f. 1897, S. 888; f. 1899, S. 714. — [4]) Amer. Chem. Soc. J. 29, 385; JB. f. 1903, S. 621. — [5]) Ber. 37, 3405—3407.

das blaue Pyridinsalz in Bzl.-Lsg. die der Formel CrO_5HPy entsprechende Molekulargröße besitzt. Um aber ein Pyrochromat in einfacher, übersichtlicher Rk. entstehen zu lassen und die eventuell eintretende Farbenänderung kennen zu lernen, wurde dem *chromatodipersauren Ammonium* (siehe vorstehendes Referat) durch verd. Essigsäure 1 Mol. NH_3 entzogen. Es entsteht dabei das *primäre Ammoniumsalz der Chromatodipersäure* $O_2{\equiv}Cr(O.O.NH_4)(O.OH)$, welches aber beständig ist und nicht unter W.-Abspaltung in die Pyroverb. übergeht. Das primäre Salz kann auch erhalten werden aus $(NH_4)_2CrO_4$ mit 10%iger Essigsäure (3 ccm) und 30%igem H_2O_2 (5 ccm) unter Eiskühlung. Es bildet dunkelrotviolette, glänzende, doppeltbrechende Prismen, l. in kaltem W.; beim Erwärmen entweicht O unter Bildung von Bichromat. Beim trockenen Erhitzen oder beim Befeuchten mit konz. H_2SO_4 verpufft es weniger heftig als das sekundäre Salz. Durch verd. H_2SO_4 und Ä. entsteht die blaue Lsg. der Überchromsäure. Kaltes Barytwasser liefert eine sehr hellbräunliche Fällung, die beim Erwärmen in $BaCrO_4$ übergeht; $BaCl_2$- und Bleiacetat-Lsgg. geben bei 0° dunkelrotviolette Niederschläge, welche unter O-Verlust bald grün und dann gelb werden. Das Silbersalz ist relativ beständig. Das primäre Ammoniumsalz ist in absolutem A. bei 0° mit violetter Farbe l. *Dz.*

Horace G. Byers und E. Emmet Reid. Perchromsäure und Perchromate [1]). — Nach den Untersuchungen der Vff. existieren *Perchromate*, welchen die allgemeine Formel $MCrO_4$ oder $M_2Cr_2O_8$ zukommt. Die blaue Lsg., die bei Vermeidung eines Überschusses an H_2O_2 (bei dessen Einw. auf Chromsäure) entsteht, enthält *Perchromsäure*, $H_2Cr_2O_8$. Bei Anwendung von überschüssigem H_2O_2 entsteht eine andere Verb. von höherem Oxydationsvermögen. — *Kaliumperchromat.* Die blaue, ätherische Lsg. von Perchromsäure wurde auf — 20° abgekühlt und mit kleinen Stückchen Kalium versetzt. Es entweicht H, und es entsteht ein schwarzroter Niederschlag. Das K-Salz zers. sich an der Luft unter O-Entw. und Bildung von $K_2Cr_2O_7$, ist in W. l. zu einer sherryfarbigen Fl. Die eingehaltenen Methoden bei der Bestimmung der Zus. des Salzes sind näher beschrieben. *Natriumperchromat* wurde in gleicher Weise wie das K-Salz erhalten. Schwierig ist die Befreiung des dargestellten Salzes von anhaftendem Na. Das Salz ist ähnlich dem K-Salze, zers. sich aber leichter. *Ammoniumperchromat* konnte durch Einleiten von NH_3-Gas in die auf — 40° abgekühlte blaue äth. Lsg. erhalten werden und ist von bräunlichgelber Farbe. — Das Na-Salz erhält man auch durch Fällung der blauen, äth. Lsg. bei — 20° mit Natriumacetat. Es entsteht ein Gemisch von Natriumperchromat und Natriumacetat von purpurroter Farbe. In ähnlicher Weise wurden Salze von Li, Mg, Ca, Ba und Zn dargestellt. Der erhaltene braune Schlamm zers. sich bei Zimmertemperatur, und es entstehen die entsprechenden gelben Chromate. *Dz.*

George O. Higley. Über einige Verbindungen des Chroms [2]). — Die Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen von Gubser [3]). Durch Eindampfen einer wäss. Lsg. äquimolekularer Mengen des *grünen*

[1]) Amer. Chem. J. 32, 503—513. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 613—632. — [3]) Dissertation, Zürich 1900.

Chromichlorids und H_2PtCl_6 auf dem Wasserbade wurde ein Salz von der Formel $Cr\{Cl[(H_2O)_2]_5\}PtCl_6$ erhalten; rhombische Platten, sehr ll. in W. und A., fast unl. in Aceton. Die Verb. bildet den ersten Vertreter einer neuen Klasse von Chromiverbb., die sich von dem Radikal $\left\{\begin{matrix}Cr[(H_2O)_2]_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ ableiten. — Vf. stellt *violettes Chromichlorid* in folgender Weise dar: 250 g Chromalaun werden in einem gut gekühlten Gemische von 1000 ccm konz. HCl und 250 ccm W. gelöst, die filtrierte Lsg. mit HCl-Gas bei + 10. bis 15° gesättigt, die ausgeschiedenen Kristalle in W. gelöst und nochmals gefällt. Ein violettes Chromichlorid mit 12 Mol. W. konnte nicht erhalten werden. Es wurde die Lösungswärme des Deka- und Tetrahydrats bestimmt; bei ersterem ist dieselbe etwa Null, bei letzterem als Mittel zweier Bestimmungen 83,96 cal. Dieser Wert entspricht auch der Hydratationswärme des Tetrahydrats, da dieses hierbei in das gewöhnliche grüne Chlorid übergeht. — *Violettes Chromibromid*, $[Cr(H_2O)_6]Br$ wird durch Sättigen der wäss. Lsg. von violettem Chromisulfat mit HBr-Gas erhalten. *Violettes Chromijodid*, $\left\{Cr\begin{matrix}[(H_2O)_2]_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right\}J_3$, kann durch doppelte Umsetzung zwischen violettem Chromisulfat und Jodbaryum erhalten werden. 12,3 g $BaCO_3$ wurden in 30 ccm W. suspendiert und HJ bis zur Lsg. eingeleitet. Nach Zusatz von 14,5 g violettem Chromisulfat wurde umgerührt, filtriert, das Filtrat bei 10° mit HJ-Gas gesättigt. Die Kristalle wurden mit trockenem Chloroform gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet; dunkelviolette, fast schwarze Kristalle, gepulvert olivengrün, sehr hygroskopisch, l. in A., ll. in Aceton. — *Violettes Chromisulfat.* 100 g Chromalaun werden in einem gekühlten Gemisch von 100 ccm H_2SO_4 und 330 ccm W. gelöst und zu der filtrierten Lsg. bei 15 bis 20° 250 ccm H_2SO_4 zugesetzt. — Vf. stellte nach der Methode von Christensen und Peterson[1]) die *Doppelfluoride des Chroms mit Zink und Kupfer* dar, welchen die Formeln $[Zn(H_2O)_6][CrF_5(H_2O)]$ und $[Cu(H_2O)_4][CrF_5(H_2O)]$ zukommen. — Vf. versuchte auf verschiedene Weise normales *Chromiacetat* krist. zu erhalten. In einem Falle wurden Kristalle erhalten, welchen nach der Analyse annähernd die Formel $Cr(H_2O)_6(C_2H_3O_2)_3$ zukommt. Der Gehalt an Essigsäure wurde zu gering, Cr zu viel gefunden; doch enthält das Salz zweifellos $6H_2O$. Die Untersuchung wird fortgesetzt. *Dz.*

R. F. Weinland und A. Koch. Über die aus dem grünen Chromchlorid(bromid)hydrat durch Silbersalze fällbaren Chlormengen[2]). — Vff. untersuchen zuerst die Einw. von Ag-Salzen bei Abwesenheit von Säuren. Eine Versuchsreihe behandelt den Einfluß steigender Mengen $AgNO_3$, eine zweite den Einfluß der Zeit auf die gefundenen AgCl-Mengen. Als Fällungsmittel werden dann noch benutzt: $AgClO_3$, $AgClO_4$, $AgMnO_4$, $AgNO_2$, Ag-Lactat, Ag-Acetat. Die Salze der schwachen Säuren (besonders das Acetat) fällen aus der Lsg. des *Chromchlorids*, $CrCl_3 . 6H_2O$, in genügendem Überschuß Cl vollständig, die der starken Säuren im allgemeinen nur teilweise. — Säurezusatz ist von Einfluß auf die Fällung. HNO_3 drückt die Menge stark herab. Die Mengen und Konzz. werden vielfach variiert. Untersucht werden

[1]) J. pr. Chem. [2] 40, 44. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 296—329.

ferner die Fällungen durch Ag_2SO_4 unter Zusatz von H_2SO_4, $AgClO_3$ unter Zusatz von $HClO_3$, $AgClO_4$ unter Zusatz von $HClO_4$, ebenso $AgMnO_4$, Ag-Lactat und Ag-Acetat unter Zusatz der entsprechenden Säuren. Bei der Beeinflussung durch Säuren kommt es hauptsächlich auf die H-Ionen an, doch spielt auch das Anion eine Rolle. Die Einw. der Säuren hängt mit dem verlangsamenden Einfluß zusammen, den sie auf den Übergang des grünen Chlorids in das isomere grauviolette ausüben. — In Lsgg. des Doppelsalzes $CrCl_3 . 2CsCl 4H_2O$ werden Fällungen mit $AgNO_3$ vorgenommen, in dieser Lsg. verhält sich das $CrCl_3$, als wäre es allein vorhanden. — Aus Lsgg. des *Chrombromids*, $CrBr_3 . 6H_2O$. wird ohne Säurezusatz von sämtlichen untersuchten Ag-Salzen alles Br gefällt, bei HNO_3-Zusatz sinkt die gefällte Br-Menge. *Ba.*

W. R. Lang und C. M. Carson. Die Einwirkung von verflüssigtem Ammoniak auf Chromichlorid[1]). — Violettes Chromichlorid wird durch wäss. NH_3 und trockenes NH_3-Gas nicht verändert, dagegen durch trockenes, flüssiges NH_3 in ein lachsfarbiges Pulver verwandelt. Das Reaktionsprod. zeigte bei verschiedenen Temperaturen wechselnde Zus. Durch Einw. kleiner Mengen W. bei 0° trat teilweise Lsg. ein; die filtrierte, braungefärbte Lsg. gab beim Eindampfen im Vakuum gelbe Kristalle (α). Der Rückstand, mit W. weiter behandelt, gab eine Lsg., aus welcher rote Kristalle (β) erhalten wurden. Der gelben Verb. kommt die Formel $Cr_2Cl_6 . 12NH_3 . 2H_2O$ zu, der roten $Cr_2Cl_6 . 10NH_3$. Die α-Verb. entspricht den *Luteochromiverbb.* der allgemeinen Formel $Cr_2 12NH_3X_6$, ist l. in W., unl. in HCl und in A.; $AgNO_3$ fällt in der Kälte das gesamte Cl aus der wäss. Lsg. Die gelben Kristalle gehen bei zweitägigem Erhitzen auf 110° teilweise in ein rotes Pulver über unter Abscheidung von Cr_2O_3. Die rote Verb. kristallisiert in kleinen. vollkommen ausgebildeten Würfeln und Oktaëdern, langsam l. in kaltem W., wird durch warmes W. unter Abscheidung von $Cr_2(OH)_6$ zers.; sie ist unl. in HCl und A. Die Zus. entspricht der Formel $Cr_2 10NH_3Cl_6$; die Verb. ist also ein Chlorpurpureochromichlorid. *Dz.*

W. R. Lang und E. H. Jolliffe. Notiz über die Einwirkung von Methylamin auf Chromichlorid[2]). — Durch KOH getrocknetes Methylamin wurde bei — 10° auf *Chromichlorid* zur Einw. gebracht. Ähnlich wie bei der Einw. von NH_3 (vorstehendes Referat) wurde ein schwach rosa gefärbtes Reaktionsprod. erhalten; mit sehr wenig W. und durch schnelles Eindampfen der erhaltenen Lsg. wurde im Vakuum eine rote Verb. isoliert von der Zus. $Cr_2Cl_6 . 10CH_3NH_2$. Die Verb. wird schwer erhalten, da die Kristalle sich leicht unter Chromhydroxydabscheidung zers. Anilin und Methylanilin wirken weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf violettes Chromichlorid ein. *Dz.*

W. R. Lang und C. M. Carson. Einige Verbindungen des Chromchlorids mit substituierten Ammoniaken[3]). — Die Verbindung $Cr_2Cl_6 . 10C_2H_5NH_2 . 2H_2O$ wird durch Einw. von Äthylamin auf *Chromichlorid* bei 0 bis 18° als dunkelrotes Pulver erhalten. Wird dasselbe auf 60° erhitzt und mit W. extrahiert, so erhält man aus dieser Lsg. Kristalle von der Zus. $Cr_2Cl_6 . 8C_2H_5 . NH_2$. Di- und Trimethylamin und Di- und

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 414—417; vgl. auch JB. f. 1903, S. 622. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 417—418. — [3]) Daselbst, S. 758—759.

Triäthylamin wirken auf Chromchlorid nicht ein. Mit Äthylendiamin entsteht ein dunkelrotes Pulver; aus der roten Lsg. desselben erhält man dunkelrote Kristalle von der Zus. $Cr_2Cl_6 . 8 C_2H_4(NH_2)_2 . 2 H_2O$. Anilin, Methyl- und Dimethylanilin wirken auf Cr_2Cl_6 nicht ein. *Dz.*

P. Pfeiffer. Zur Stereochemie des Chroms. I. (Experimentell mitbearbeitet von P. Koch, G. Lando und A. Trieschmann[1]). — Die dargestellten Verbb. haben nach der Wernerschen Theorie die Konstitution $[en_2CrX_2]X$ (en = Äthylendiamin). Das α-Salz bildet lange, flache, orangefarbene Nadeln, entsteht durch Erhitzen von Triäthylenchromrhodanid, $[Cr en_3](SCN)_3$. Das β-Salz erhält man als orangerote bis rote Kristalldrusen aus glänzenden Schüppchen bei der Rk. von KCNS mit *Bromoaquodiäthylendiaminchrombromid*, $[Cr.Br.H_2O.en_2]Br_2$. Die β-Form ist nicht dimorph; auch ist die Isomerie nicht durch Konstitutionsunterschiede des SCN-Restes bedingt. Durch Einw. von Chlor auf α-Salz erhält man ein grünes, dichroitisches Salz, $[CrCl_2en_2]Cl$. Mit dem β-Dirhodanatosalz erhält man ein violettes Chlorid von gleicher Zus. und Konstitution. Die β-Salze und violetten Dichloroverbb. gehören der cis-, die α-Salze und grünen Dichloroverbb. der trans-Reihe an. cis-Salz läßt sich durch wiederholtes Eindampfen der wäss. Lsg. mit HCl und $HgCl_2$ in die grüne trans-Verb. überführen. Außerdem läßt sich die folgende Überführung durchführen:

$$\underset{\text{Transdichlorosalz}}{[en_2Cr_2Cl_2]Cl} \xrightarrow{en} \underset{\text{Luteochlorid}}{[en_2Cr\,en]Cl_3} \xrightarrow{150^0} \underset{\text{Cisdichlorochlorid.}}{[en_2CrCl_2]Cl}$$

Es ergeben sich enge Beziehungen zwischen komplexen Chromsalzen und analogen Kobaltsalzen. — *Experimenteller Teil.* P. Koch. cis-Dirhodanatodimethylendiaminchromsalze (β-Salze). *cis-Dirhodanatorhodanid*, kleine, orangefarbene Schüppchen oder Drusen, aus kleinen Nädelchen bestehend. *trans-Dirhodanatorhodanid*, lange, flache Nadeln. Bei der Einw. von Äthylendiamin auf Kaliumchromrhodanid entstehen die cis- und trans-Verbindung nebeneinander. *cis-Dirhodanatochlorid*, $[en_2Cr(SCN)_2]Cl + H_2O$, prachtvoll rubinrot gefärbte, glänzende Nadeln, in W. l. mit Orangefarbe zu einer neutral reagierenden Fl. Mit HNO_3 (1 : 3) entstehen kleine, rotorange Nädelchen, mit H_2SO_4 strahlenförmig gruppierte orange Nadeln, mit konz. HCl und BrH orangefarbene, kristallinische Niederschläge; $K_2Cr_2O_7$ gibt einen orangefarbenen, im Überschusse l., nach einiger Zeit wieder auftretenden Niederschlag. 100 ccm W. lösen bei 18° etwa 0,673 g cis-Chlorid, bei 16° 6,06 g trans-Chlorid. Es existiert kein saures cis-Chlorid. *cis-Dirhodanatobromid*, $[en_2Cr(SCN)_2]Br + H_2O$, rubinrote, prismatische Nadeln. *cis-Dirhodanatojodid-Quecksilberjodiddoppelsalz*, $[en_2Cr(SCN)_2]J . HgJ_2$, orangefarbener, feinkristallinischer Niederschlag. *cis-Dirhodanatonitrat*, $[en_2Cr(SCN)_2]NO_3$, kleine, rotorange Nadeln, in W. schwerer l. als die trans-Verb. Saures cis-Dirhodanatosulfat, $[en_2Cr(SCN)_2]SO_4H + 1,5 H_2O$, orangefarbene Nadeln. — G. Lando. cis-Dichlorodiäthylendiaminchromsalze. *Bromaquodiäthylendiaminchrombromid*, $[en_2Cr(OH)_2Br]Br_2$, kleine, kompakte, rote Kristalle. *cis-Dichlorochlorid*, $[en_2CrCl_2]Cl + H_2O$, schöne, rotstichig violette Nadeln,

[1]) Ber. **37**, 4255—4290; vgl. auch JB. f. 1903, S. 622 f.

in W. mit violetter Farbe ll.; gibt mit konz. HNO_3 einen rotstichig violetten Niederschlag, ähnliche Fällungen mit konz. HCl, H_2SO_4, KJ. $PtCl_6H_2$, $Na_2S_2O_3$, KSCN, $HgCl_2$; $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 geben braune Niederschläge. *cis-Dichlorobromid*, $[en_2CrCl_2]Br + H_2O$, violette Nadeln. *cis-Dichlorojodid*, violette Nadeln, in W. schwerer l. als Bromid und Chlorid. *cis-Dichlornitrat*, $[en_2CrCl_2]NO_3$, rotviolette, blättchenförmige Nadeln. *cis-Dichlorrhodanid*, $[en_2CrCl_2]SCN$, rotviolette Nadeln. *cis-Dichlordithionat*, $[en_2CrCl_2]_2 . S_2O_6$, kleine, glänzende, tiefviolette Nadeln. *cis-Dichloro-chloroplatinat*, $[en_2CrCl_2]_2 . PtCl_6 + 12 H_2O$, violett, in W. und A. fast unl. *Saures cis-Dichlorosulfat*, $[en_2CrCl_2]SO_4H$, violette Nadeln. — P. Koch. trans-Dichlorodiäthylendiaminchromsalze. *trans-Dichlorochlorid*, $[en_2CrCl_2]Cl + ClH + 2 H_2O$, dichroitisch, grün oder blau, geht beim Erhitzen auf 100° in das neutrale Salz $[en_2CrCl_2]Cl$ über; die verd. wäss. Lsg. desselben ist rein grün, die konz. braunrot; beim zweitägigen Stehenlassen der Lsg. im zerstreuten Tageslicht und Eindampfen mit etwas HCl erhält man die cis-Verb. *trans-Dichlorobromid*, $[en_2CrCl_2]Br$, kleine, rhombische Tafeln. *trans-Dichlorojodid*, $[en_2CrCl_2]J$, graustichig grüne Blättchen. *trans-Dichlororhodanid*, $[en_2CrCl_2] . SCN$, graustichig grünes, kristallinisches Pulver. *trans-Dichloronitrat*, $[en_2CrCl_2]NO_3$, graugrüne Nadeln. — A. Trieschmann. Beziehungen der Oxalatodiäthylendiaminchromsalze zu den Diacidosalzen. Erwärmt man eine Lsg. von cis-Dichlorochlorid mit einer gesättigten Lsg. von $K_2C_2O_4$, so erhält man einen kristallinischen, glänzenden, carmoisinroten Körper von der Formel $[en_2Cr(C_2O_4)] . [enCr(C_2O_4)_2]$; wl. in w. W. mit roter Farbe, unl. in A., Ä., Chlf., läßt sich leicht in das *Oxalatobromid*, $[en_2CrC_2O_4]Br$, überführen, organgefarbene Kristalle. Das *Oxalatojodid*, $[en_2CrC_2O_4]J$, stark glänzende, gelbrote Nadeln, sehr schwer in kaltem W., leichter in w. W. l. Bei der Einw. von $K_2C_2O_4$ auf das trans-Salz entsteht zuerst ein komplexes Salz von violettroter Farbe, welches beim Verreiben mit konz. HNO_3, HCl oder HBr in das normale, grüne trans-Dichlorosalz übergeht. *Dz.*

V. Kohlschütter. Notiz über die Einwirkung von Stickoxyd auf Chromosalze [1]). — *Chromosalzlsgg.* nehmen NO auf und bilden damit tiefrote, sehr beständige Fll. Wegen der von anderen Metallnitrosoverbb. abweichenden Eigenschaften entstehen dem Vf. Zweifel, ob man es hier mit der von anderer Seite angenommenen Verb. $(CrCl_2)_3NO$ zu tun hat. Er führt den Nachweis, daß eine Chromiverb. vorliegt und daß sich NH_3 bzw. bei Anwesenheit von Säure NH_2OH in der Lsg. befindet. Danach ist zu schließen, daß das Chromosalz das NO red. und selbst in eine Chromiverb. übergegangen ist, über deren Natur nichts bestimmtes gesagt werden kann. *Ba.*

Emil Alphonse Werner. Untersuchungen über chromorganische Säuren: das Verhalten von Chromhydroxyd gegen Oxalsäure und gewisse andere organische Säuren [2]). — Frisch gefälltes *Chromhydroxyd* wird durch eine w. wäss. Lsg. von Oxalsäure rasch gelöst, und zwar lösen 3 Mol. Oxalsäure 2 Mol. $Cr(OH)_3$. Die erhaltene tiefpurpurrote Lsg. reagiert stark sauer, zeigt weder die gewöhnlichen Oxalsäurerkk., noch eine Abscheidung von $Cr(OH)_3$ durch überschüssiges Alkali. Die

---

[1]) Ber. **37**, 3053—3057. — [2]) Chem. Soc. J. **85**, 1438—1451.

in der Lsg. enthaltene *Chromoxalsäure* erhält man beim Eindampfen der Lsg. als amorphe, zerreibliche, dunkelgrüne, im reflektierten Licht schwarz erscheinende Masse von der Formel $H_5Cr_4(C_2O_4)_6 . (OH)_5 + 4 H_2O$, sehr ll. in W., l. in A. NH_4-Salz, $(NH_4)_5 . Cr_4(C_2O_4)_6 . (OH)_5 + 2 H_2O$; K-Salz, $K_4 . Cr_4(C_2O_4)_6(OH)_4$, in wäss. Lsg. von neutraler Rk. Aus der Lsg. der fein pulverisierten Chromoxalsäure in starker NH_3-Lsg. resultiert ein unbeständiges NH_4-Salz, $(NH_4)_5Cr_4(C_2O_4)_5 . 5 NH_3 + 14 H_2O$. Beim Kochen der Chromoxalsäure mit K-Oxalat erhält man neben einem dunkelblauen Salz rotes K-Cr-Oxalat von der Formel $K_2Cr_2(C_2O_4)_4 + 10 H_2O$. — *Chrommalonsäure*, $H_5Cr_4(C_3H_2O_4)_6(OH)_5 + 6 H_2O$, grünlichschwarze Masse, die 6 Mol. W. bei 150 bis 160°, den Rest bei 190° abgibt. NH_4-Salz, $(NH_4)_5 . Cr_4(C_3H_2O_4)_6(OH)_5 + 6 H_2O$, unl. in A. Beim Kochen mit 2 Mol. K-Malonat entsteht in dunkelpurpurroten rhombischen Kristallen $K_2Cr_2(C_3H_2O_4)_4 + 10 H_2O$, welche Verb. bei 160 bis 170° 8 Moll. H_2O abgibt, den Rest erst oberhalb 200°. Wäss. Weinsäure löst nur geringe Mengen $Cr(OH_3)$; die purpurrote Lsg. zersetzt sich beim Eindampfen unter Bildung des Chromtartrats. Die Lsg. von $Cr(OH)_3$ in wäss. Äpfelsäure liefert eine dichroitische Lsg., aus der sich ein grünes Prod. isolieren läßt. Wäss. Lsgg. von Glycolsäure, Milchsäure, Citronensäure, Tricarballylsäure lösen $Cr(OH)_3$ in verschiedener Menge unter Bildung von chromorganischen Säuren. Wäss. Bernsteinsäure löst $Cr(OH)_3$ nicht. Beim Kochen von KBO_2 in mäßig konz. Lsg. mit 1 Mol. Oxalsäure oder beim Erhitzen einer Lsg. von K-Dioxalat, KHC_2H_4, mit Borsäure, erhält man ein *Kaliumborooxalat*, $K_2(BO_2)(C_2O_4)_2 + 3 H_2O$, farblose Prismen, die ihr Kristallw. bei 110 bis 120° abgeben, l. in W., fast unl. in A. Solche Derivate wurden mit Malonsäure und Bernsteinsäure nicht erhalten. *Dz.*

G. Baugé. Über ein kristallinisches Chromotartrat[1]). — In einem mit CO_2 gefüllten App. wird gewaschenes und noch feuchtes Chromoacetat mit einer 33%igen ausgekochten, kalten Weinsäurelsg. erhitzt; die entstehende blaue Lsg. wird mit einer gesättigten sd. NaCl-Lsg. erhitzt, der sich ausscheidende kristallinische, blaue Niederschlag wird nach dem Erkalten filtriert, mit ausgekochtem, CO_2-haltigem W., A., Ä. gewaschen und getrocknet. Hellblaues Pulver in prismatischen Kristallen, $D.^{15}$ 2,33, unl. in ausgekochtem kalten oder sd. und in mit CO_2 gesättigtem W. An der Luft oxydiert es sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur unter Grünfärbung, in lufthaltigem W. unter Bildung einer violetten Lsg. Trockenes Cl ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw., bei etwas erhöhter Temperatur tritt Zers. unter Bildung des Sesquioxyds und Kohle ein; H_2S bildet bei Dunkelrotglut schwarzes Sulfid und H. In H, HCl, SO_2, NH_3, trockenem CO_2 erfolgt bei dunkler Rotglut Zers. unter Bildung des grünen Cr_2O_3. Konz. oder verd. HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, konz. Weinsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw., in der Hitze entsteht eine blaue Lsg. Mit verd. w. Essigsäure entsteht eine rote Lsg. oder ein Niederschlag von Chromoacetat. Mit wäss. KOH entsteht ein brauner Niederschlag, mit NH_3 eine blaue Lsg., die sich bald unter Bildung eines Niederschlages von Cr_2O_3 zers.; Lsgg. von Baryt und Kalk sind ohne Einw. *Chromotartrat* red. rasch

[1]) Compt. rend. **138**, 1217—1220; Bull. soc. chim. [3] **31**, 779—783.

bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalische $AgNO_3$-Lsg., langsam eine neutrale Lsg. Mit kalter konz. K-, Na-, NH_4-Carbonatlsg. entsteht bei Luftabschluß ein beim Kochen beständiges Doppelcarbonat. In verd. Lsg. tritt mit überschüssigem Alkalicarbonat quantitative Abscheidung ein; der entstehende Niederschlag geht beim Erhitzen in Cr_2O_3 über. Nach der Analyse kommt dem Salze die Formel $C_4H_4CrO_6$ zu. *Dz.*

Molybdän. Wolfram. Uran.

A. Just und F. Hanamann in Wien. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Wolfram oder Molybdän für elektrische Glühlampen. [D. R.-P. Nr. 154262][1]. — Man bringt einen Kohlefaden im Dampf von Oxyhalogenverbb. des *Wolframs* bzw. *Molybdäns* bei Anwesenheit von wenig freiem H mittels hindurchgeschickten Stromes auf eine hohe Temperatur, wobei die Kohle durch W bzw. Mo vollkommen ersetzt wird. *Bsch.*

Em. Lecocq. Eine neue Reaktion des Molybdäns[2]. — Vf. untersuchte das Verhalten des Diphenylcarbazids gegen *Molybdän.* Wird eine alkoh. Lsg. von Diphenylcarbazid zu einer mit 2 bis 3 Tropfen konz. HCl angesäuerten Lsg. von Na- oder NH_4-Molybdat in 30 bis 40 ccm W. hinzugefügt, so tritt eine prachtvolle, indigoviolette Färbung auf; bei weiterem Zusatz des Reagens wird die Färbung intensiver und es scheidet sich ein gleich gefärbter Niederschlag aus. Durch überschüssige konz. Säuren oder Alkalien wird die Färbung zerstört. Es werden noch 7 mg Molybdat im Liter angezeigt; W, Ti und Vd geben keine Färbung. Die Färbung tritt nur mit der alkoh. Lsg. ein und um so besser, je älter dieselbe ist. Es scheint eine aus dem A. und dem Diphenylcarbazid entstehende Verb. an der Rk. beteiligt zu sein. Methylalkohol gibt indigoblaue, Äthylalkohol indigoviolette, Propylalkohol violette, Butylalkohol violettrote, Amylalkohol eine schön rote Färbung. *Dz.*

M. Emm. Pozzi-Escot. Farbenreaktionen der Molybdänsäure[3]. — Fügt man zu einer *Molybdänsäurelsg.* einige Tropfen einer Tanninlsg., so erhält man, je nach der Konz., eine orangegelb bis kirschrot gefärbte Lsg. Die Färbung tritt noch mit einer Ammoniummolybdatlsg. bei einer Verdünnung 1:100000 auf. Man muß eine neutrale Lsg. verwenden, da ein Säureüberschuß die Färbung zerstört. Letztere ist nicht proportional dem Molybdänsäuregehalt; Gallussäure- und Pyrogallussäurelsgg. verhalten sich wie Tannin. Die Färbung wird durch Erhitzen nicht verändert; ein Niederschlag tritt auch bei großer Konz. der Lsgg. nicht auf. Gelbholzextrakt und verschiedene andere Gerbstoffe zeigen die gleiche Rk. wie Tannin. Campecheholzextrakt gibt keine Färbung, sondern einen braunen Niederschlag. Manche dieser Verbb. werden mit sehr lebhaften Nuancen von Wolle und Leder fixiert. Bei der Konz. des Molybdäntannats erhält man eine Kristallmasse. Eisen, wenn es nicht in großem Überschuß vorhanden ist, gibt in Ggw. von Mo mit Tannin keine Rk. *Dz.*

---

[1]) Patentbl. 25, 1449. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. **17**, 412—414; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 836. — [3]) Compt. rend. **138**, 200.

Samuel Henry Clifford Briggs. Ammoniakhaltige Doppelchromate und -molybdate[1]). — *Ammoniokupferkaliumchromat*, $K_2Cu(CrO_4)_2 . 2NH_3$, wurde erhalten bei Zusatz von überschüssigem KOH-haltigen K_2CrO_4 zu einer ammoniakalischen Cu-Chromatlsg.; nach längerem Stehen an der Luft fallen braune Platten aus, die mit verd. NH_3 gewaschen und mit A. und Ä. getrocknet wurden. Die Verb. wird durch W. zers., ist ll. in verd. NH_3, gibt bei 250° etwas NH_3 ab und zers. sich rasch bei 280°. Verwendet man ungenügende Mengen von K_2CrO_4, so erhält man ein *Ammoniokupferchromat*, $CuCrO_4 . 3^1/_2 NH_3 . ^1/_2 H_2O$; grünlichschwarze, in verd. NH_3 ll. Kristalle, welche durch W. zers. werden und schon bei gewöhnlicher Temperatur NH_3 abgeben. — *Ammoniokupferammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Cu(MoO_4)_2 2NH_3$. 50 g NH_4-Molybdat, in 60 ccm W. gelöst, werden mit einer Lsg. von 20 g $CuSO_4$ in 50 ccm W. und 70 ccm NH_3 versetzt, auf 210 ccm verd.; nach einigen Tagen scheiden sich blaue Kristalle aus. In verd. Lsg. oder bei Vorhandensein geringer Mengen von NH_4-Molybdat erhält man das *Ammoniokupfermolybdat*, $CuMoO_4$, $2NH_3$, H_2O, tiefdunkelblaue Prismen, l. in verd. NH_3, geben bei gewöhnlicher Temperatur NH_3 ab. *Ammoniocadmiumammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Cd(MoO_4)_2 . 2NH_3$, farblose Kristalle, die wie das Cu-Salz erhalten werden und bei raschem Erhitzen unter Abgabe von NH_3 und H_2O einen schwarzen Rückstand von der Zus. $2CdMoO_4 . Mo_2O_3$ geben. — *Ammonionickelammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Ni(MoO_4)_2 . 2NH_3$, durch Zusatz von 50 g NH_4-Molybdat in 70 ccm NH_3 und 50 ccm W. zu 20 g $NiCl_2 . 6H_2O$ in 15 ccm W. in grünen Kristallen erhalten. In ähnlicher Weise wurde das *Ammoniokobaltammoniummolybdat*, $(NH_4)_2Co(MoO_4)_2 . 2NH_3$, dargestellt; kleine, violette Kristalle, die in wäss. Lsg. sich an der Luft rasch oxydieren zu carmoisinroten Nadeln von $(NH_4)_2MoO_4[Co(NH_3)_5, H_2O]_2 . (MoO_4)_3 . 2H_2O$, ll. in verd. NH_3. — Wird eine ammoniakalische Lsg. von $CuSO_4$ mit NH_4-Wolframat versetzt, so erhält man hellblaue, in verd. NH_3 fast unl., in W. unl. Nadeln von $CuO . 4WO_3 . 6NH_3 . 8H_2O$. *Ammoniokupferwolframat*, $CuWO_4 . 4NH_3$, wird erhalten durch Vermischen einer ammoniakalischen Cu-Wolframatlsg. mit einer ammoniakalischen Lsg. von NH_4-Wolframat und indem man in das Gemisch A. langsam hineindiffundieren läßt; dunkelblaue Kristalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur leicht NH_3 abgeben, ll. in verd. NH_3. In gleicher Weise entsteht das *Ammoniozinkwolframat*, $ZnWO_4 . 4NH_3 . 3H_2O$; durchsichtige Tetraeder, welche leicht NH_3 abgeben. *Dz.*

R. F. Weinland und W. Knöll. Über chlorierte Molybdänate und die ihnen zugrunde liegende Säure[2]). — Schon seit längerer Zeit ist bekannt, daß in den Molybdänaten Sauerstoff durch Fluor ersetzt werden kann. Vff. untersuchten die Einw. von HCl auf Molybdänate und fanden, daß hierbei unter bestimmten Umständen gleichfalls Sauerstoff gegen Chlor ersetzt wird. Sie erhielten beim Cäsium-, Rubidium-, Pyridin-, Chinolin-Molybdänat die entsprechenden Chlormolybdänate der Form $MoO_2Cl_3R' . 1$ bzw. $2H_2O$. Man löst das Oxychlorid $MoOCl_2(OH)_2$ in konz. HCl, oder man zers. die Lsg. von molybdänsaurem Baryum in konz. HCl, entfernt mit H_2SO_4 das Ba und konz. das Filtrat. Findet

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 672—677. — [2]) Ber. **37**, 569—573.

hierbei eine Reduktion der Molybdänsäure statt, so oxydiert man durch Einleiten von Chlor. Man fügt dann auf 2 bis 4 Moll. Molybdänsäure 1 Mol. Cäsium- bzw. Rubidiumchlorid und 2 Moll. Pyridin bzw. Chinolin zu, sättigt mit HCl und stellt über H_2SO_4. Das Pyridin- und Chinolinsalz sind relativ schwer l. und lassen sich aus HCl umkristallisieren; sie sind farblos, während das Cä- und Rb-Salz schwach gelbgrünlich gefärbt sind. Über H_2SO_4 sind die Salze beständig, an der Luft werden das Cs- und Rb-Salz feucht. Von W. werden sie unter Abscheidung weißer, hydratischer Molybdänsäure zers. Durch Abkühlung der sehr konz. Lsg. von Molybdänsäure oder Oxychlorid, die mit HCl gesättigt ist, erhält man ein Oxychlorid, $MoOCl_3(OH) . 7H_2O$, in flachen, sehr hygroskopischen Nadeln; es ist schwach grünlich gefärbt und löst sich ohne Abscheidung von Molybdänsäure in W. farblos. Die Verb. stellt die den Chlormolybdänaten zugrunde liegende Säure

$$\begin{matrix} O \\ Cl_2 \end{matrix} \gg Mo \begin{matrix} \diagup OR^I \\ \diagdown Cl \end{matrix} . n\text{-}H_2O$$

dar. — *Cäsiumchlormolybdänat*, $MoO_2Cl_3Cs . H_2O$, kleine prismatische, schwach grünlichgelbe Kristalle. Beim Erhitzen entweichen W., HCl und schließlich etwas farbloses Molybdänoxychlorid; *Rubidiumchlormolybdänat*, $MoO_2Cl_3Rb . H_2O$, kleine flache, gut begrenzte Prismen; *Pyridinchlormolybdänat*, $MoOCl_3(OH) . C_5H_5N . 2H_2O$, farblose Blättchen; *Chinolinchlormolybdänat*, $MoOCl_3(OH) . C_9H_7N . 2H_2O$, farblose Blättchen, aus konz. HCl umkristallisiert, Nadeln. Die *Chlormolybdänsäure* bildet flache, über H_2SO_4 langsam verwitternde Prismen. *Dz.*

H. Moissan und K. Hoffmann. Über ein neues Molybdäncarbid MoC[1]). — In einem Kohletiegel wird eine Mischung von 25 g grob gepulvertem Mo, 25 g Al und 0,2 g Petrolkoks im elektrischen Ofen mit einem Strome von 500 Amp. und 100 Volt 3 Minuten lang erhitzt, wobei der Tiegel mit einem Deckel von Kohle verschlossen sein soll. Die Rk. verläuft bei der Temperatur des Siedepunkts des Al in Ggw. von in beträchtlicher Menge entstandenem Aluminiumcarbid. Die erkaltete Masse wird grob gepulvert, mit konz. NaOH, verd. H_2SO_4 und einem Gemisch von 3 Tln. konz. H_2SO_4 und 1 Tl. W. behandelt. Man wäscht dann mit kalter konz. HCl, dann mit W. und trocknet bei 100°; den beigemengten Graphit entfernt man durch Sieben und Behandlung mit Bromoform. *Molybdäncarbid* bildet ein graues Pulver, glänzende, prismatische Kristalle, $D._{20}$ 8,40, ritzt leicht Glas und Quarz, aber nicht Rubin, Härte zwischen 7 und 8. Von trockenem, reinem H wird es bei Rotglut nicht angegriffen. In Fluor verbrennt es mit blendendem Lichte zu Kohlenstofftetrafluorid und weißem Molybdänfluorid. Cl greift es bei Rotglut an, Br bei höherer Temperatur, Jod nur oberflächlich. Von einem Gemisch von HCl- und Br-Dampf wird es leicht zers. Bei Ggw. von Luft oder O erhitzt, tritt Oxydation unter Bildung von Molybdänsäure und CO_2 ein. Mit schmelzendem $KClO_3$ oder KNO_3 verbrennt es leicht. Von W. bei gewöhnlicher Temperatur, sowie Wasserdampf von 500 bis 600° wird das Carbid nicht angegriffen, kaum von sieden-

[1]) Compt. rend. **138**, 1558—1561; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1018—1021; Ber. **37**, 3324—3327.

der HCl, langsam von konz. HF oder konz. w. H_2SO_4, leicht durch HNO_3 bei gewöhnlicher Temperatur. Aluminiumfreies Carbid wird durch wäss. Alkalilaugen nicht zers. *Dz.*

Elektrochem. Fabrik Kempen a. Rh. Brandenburg u. Weyland, Kempen a. Rh. Verfahren zur Gewinnung von reinem Wolfram aus Wolframerzen, wolframhaltigen Schlacken und Aschen aller Art. [D. R.-P. Nr. 149556][1]). — $NaHSO_4$ wird unter Zusatz von konz. H_2SO_4 eben zum Schmelzen gebracht und dann so viel von den wolframhaltigen Erzen usw. eingetragen, daß der Na-Gehalt des $NaHSO_4$ zur Bildung von wolframsaurem Na hinreicht. Die fertige Schmelze wird in kaltem W. geschreckt und ausgelaugt. Man hat dann das *Wolfram* vollständig als saures Wolframat, sowie die Fremdmetalle teilweise als Sulfate in Lsg. Letztere werden elektrolytisch zerlegt. Die zurückbleibende Lsg. wird eingedampft, das ausgeschiedene Na_2SO_4 gesammelt und durch Zusatz von konz. HCl Wolframsäurehydrat abgeschieden, welches zu W red. wird. Statt die Schmelze auszulaugen, kann man sie auch zuvor noch bei erhöhter Temperatur einem reduzierenden, dann einem oxydierenden Schmelzen unterwerfen. Schließlich kann man auch die Schmelze einem reduzierenden Schmelzen bis zur vollständigen Reduktion unterwerfen, d. h. bis alles W in Sulfosalz übergeführt ist und die Fremdmetalle als Sulfide vorhanden sind. Das Sulfosalz des W wird heiß ausgelaugt und durch Säuren zersetzt. Das hierbei abgeschiedene Wolframsulfid wird zu Oxyd abgeröstet und das Oxyd zu W reduziert. *Bsch.*

Edgar F. Smith und Franz F. Exner. Das Atomgewicht des Wolframs[2]). — Einleitend wird eine Übersicht über die bisher benutzten Methoden zur Atomgewichtsbestimmung, der Verfahren zur Entfernung von Mo, Fe, Mn gegeben und der Einfluß besprochen, den die Verunreinigungen auf das Atomgewicht ausüben. Vff. geben folgende modifizierte Methode der Atomgewichtsbestimmung an: In einem Kolben aus Jenenser Glas wird Na_2CO_3 im Vakuum bei 300° getrocknet, nach dem Abkühlen gewogen, WO_3 hinzugefügt und wieder gewogen. Man erhitzt im Vakuum und berechnet aus dem CO_2-Verluste das Atomgewicht. Bei orientierenden Versuchen mit noch unreinem Material wurde der Wert 183,30 bis 183,60 erhalten. Es wurden nun verschiedene Wege eingeschlagen, um ein möglichst reines Material zu erhalten. Schließlich wurde Ammoniumparawolframat mit HCl zers., in NH_3 gelöst und wiederholt gefällt, zuletzt mit HNO_3 behandelt. Die abgeschiedene Säure wurde mit NH_3 zu parawolframsaurem Salz umgewandelt, welches frei von den genannten Verunreinigungen und von P und V war. Zum Verglühen des parawolframsauren Salzes wurden zunächst Pt-Gefäße verwendet. Pt wird aber von WO_3 angegriffen, ebenso Au und Ag. Beim Erhitzen im Porzellantiegel tritt Grünfärbung ein, welche auf eine Reduktion zurückzuführen ist; dieselbe wird durch Zusatz von HNO_3 vermieden. Bei den nun durchgeführten Bestimmungen zeigte sich als Fehlerquelle die Zers. des Na_2CO_3 bei längerer Erhitzungsdauer. Vff. stellten nun Wolframhexachlorid dar; hierzu benötigten sie

[1]) Patentbl. 25, 463. — [2]) Chem. News 90, 37—39, 49—52, 66—68; Amer. Chem. Soc. J. 26, 1082—1086.

O-freies, trockenes Cl, welches auf das Metall zur Einw. gebracht wurde. Die Versuchsanordnung ist näher beschrieben. Bei 350° geht die Rk. vor sich, und man erhält schwarzblaue Nadeln des Hexachlorids, D. 3,518. In 2 Stunden wurden 20 g des Metalls in das Chlorid verwandelt. Gewogene Mengen des Hexachlorids wurden im Porzellantiegel mit W. auf dem Wasserbade erhitzt. Bei 60° tritt Zerfall zum hydratisierten Trioxyd ein; man dampft mit etwas HNO_3 ab und erhitzt $^1/_2$ Stunde bei heller Rotglut. Das Atomgewicht des *Wolframs* ist 183,98 bis 184,08. Es wurde auch versucht, das Trioxyd zum Metall zu reduzieren, doch konnte dieser Weg nicht zur Atomgewichtsbestimmung verwendet werden. Dagegen wurden Bestimmungen durch Oxydation des Metalls durch Erhitzen an der Luft durchgeführt und im Mittel 184,065 gefunden. Die D. des Trioxyds ist 7,157, die des Metalls 19. Aus beiden Methoden ergibt sich ein wahrscheinlicher Wert von 184,05. *Dz.*

C. Frabot. Eine Farbenreaktion des Wolframs [1]). — Vf. hat, unabhängig von Riegler, gefunden, daß Harnsäure, mit *Wolframsäurehydrat*, $WO_3 . H_2O$, oder dem Phosphorwolframsäurereagens und NaOH versetzt, eine prachtvolle Blaufärbung gibt. Man kann hiermit noch Harnsäure in einer Verdünnung 1 : 100000 nachweisen. Die Rk. kann auch zum Nachweis von Wolfram dienen, indem man den Glührückstand mit etwas Harnsäure und 1 bis 2 Tropfen Natronlauge versetzt. *Dz.*

Loys Desvergnes. Zur Bestimmung des Wolframs [2]). — Als Aufschließungsmittel für *Wolframerze* eignet sich am besten $CaCO_3$ + NaCl nach Jean. Man erhitzt 5 g Erz + 5 g $CaCO_3$ + 2,5 g NaCl, kocht die Schmelze etwa 1 Stunde mit W., dampft mit HCl und nachherigem Zusatze von HNO_3 zur Trockne, nimmt mit HCl-haltigem, w. W. auf und entfernt Fe durch wiederholtes Kochen mit HNO_3 und NH_4NO_3haltigem W. Den Rückstand nimmt man mit 20 ccm siedendem W. + 10 ccm NH_3 auf, filtriert, füllt das Filtrat auf 100 ccm auf, neutralisiert 25 ccm hiervon mit HNO_3 gegen Lackmus und fällt heiß mit HgO-haltiger Hg-Nitratlsg., filtriert, glüht und wägt die reine Wolframsäure. *Dz.*

P. Jannasch und W. Bettges. Über die Trennung des Quecksilbers von Molybdän und Wolfram durch Hydrazin und die Bestimmung der letzteren beiden Metalle [3]). — 0,2 bis 0,3 fein gepulverte *molybdän*haltige Substanz wurde durch überschüssiges NH_3, dem einige Tropfen NaOH zugesetzt wurden, in Lsg. gebracht, das NH_3 auf dem Wasserbade vertrieben, 2 bis 3 g Wein- oder Citronensäure zugesetzt. Man erwärmt auf 80° und fällt Hg mit einer warmen Lsg. von 2 g Hydrazinsulfat in 30 bis 45 ccm konz. NH_3; man filtriert bei Dekantation mit dem Fällungsmittel durch ein Doppelfilter. Filter samt Hg wird mit stärkster, rauchender HNO_3 oxydiert und das Hg als Sulfid gefällt. Das Mo wird mit Schwefelammonium als Trisulfid gefällt, mit salzsaurem, schwefelwasserstoffhaltigem W. gewaschen, getrocknet, das Filter für sich verascht, der gesamte Niederschlag im Nickelbecher unter Sauerstoffeinleiten zu Trioxyd oxydiert. — Bei der Trennung des

---

[1]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 371—372; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1555. — [2]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 321—323; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1255. — [3]) Ber. 37, 2219—2228.

Wolframs vom Quecksilber ist der Zusatz von Wein- oder Citronensäure überflüssig. Wolfram wird im Filtrat nach Zerstörung des Hydrazinsulfats mittels HNO_3 durch Eindampfen, Abrauchen im Porzellantiegel und Glühen bestimmt. Zum Schluß wird noch ein Verfahren angegeben zur direkten quantitativen Bestimmung des *Wolframs* mit Hydrazinchlorhydrat und HCl in einfachen Wolframaten. *Dz.*

L. A. Hallopeau. Einwirkung von Zink auf die Natriumwolframate[1]). — Beim Erhitzen eines Gemisches aus gleichen Teilen neutralem *Natriumwolframat*, $Na_2WO_3 + 2H_2O$, und Zinkstaub tritt kaum eine Rk. ein. Wird dagegen ein Gemisch von Natriumparawolframat, $5Na_2O.12WO_3.28H_2O$, mit 1,5 Tln. grobem, eisenfreiem Zn-Pulver im Kohlenofen mehrere Stunden bis zur Verflüchtigungstemperatur des Zn erhitzt, so reduziert zunächst das Zn einen Teil des Ausgangsproduktes unter Bildung des goldgelben *Natriumwolframylwolframats*, $Na_2O.WO_3 + WO_2.WO_3$, und von etwas Wolfram. Das sich bildende ZnO wirkt weiter auf das neutrale Natriumwolframat unter Bildung von neutralem *Zinkwolframat*, $ZnO.WO_3$. Man erhält dasselbe, wenn man die Schmelze mit w. W., dann mit w. HCl, hierauf mit W., Na_2CO_3-Lsg. und W. behandelt. Undurchsichtige, bis 1 cm lange prismatische Kristalle, welche durch etwa 1 Proz. Ferrowolframat schwarz gefärbt und auch durch Natron etwas verunreinigt sind. *Dz.*

Emil Schäfer. Beiträge zur Kenntnis der Wolframverbindungen[2]). — Auf Veranlassung von v. Knorre unternahm Vf. eine kritische Nachprüfung der Arbeiten Hallopeaus[3]), betr. die *Kaliumwolframbronzen*, führte außerdem weitere Versuche zur Darst. neuer Bronzen und mehrfach saurer wolframsaurer Salze durch, stellte einige Parawolframate von Metallen mit relativ hohem Atomgewicht dar und beschreibt die Gewinnung von Para- und Metawolframaten auf elektrochemischem Wege. Nach Angabe der Literatur über Wolframbronzen wird die Reinigung und der Gang der Analyse bei den Bronzen besprochen. *Kaliumwolframbronze* wurde sowohl durch Reduktion mit Leuchtgas oder Wasserstoff, als auch durch Reduktion mit Zinn hergestellt. Die durchgeführten Versuche ergaben, daß übereinstimmend mit den Angaben v. Knorres nur *eine einzige* Kaliumbronze, und zwar von der Formel $K_2W_4O_{12}$, existiert, und daß für die von Hallopeau angegebenen Bronzen mit den Formeln $K_2W_3O_9$ bzw. $K_2W_5O_{15}$ nicht der geringste Anhaltspunkt vorliegt. Thalliumbronze konnte nicht erhalten werden. Der dargestellten *Rubidiumwolframbronze* scheint die Formel $Rb_2W_4O_{12}$ zuzukommen. — *Rubidiumpentawolframat* aus Rb_2O und $3,5\,WO_3$ bildet glänzende Blättchen der Zus. $Rb_2W_5O_{16}$. — Das dargestellte *Oktowolframat* war durch etwas Bronze verunreinigt. Dem *Thalliumparawolframat* kommt im wasserfreien Zustande die Formel $5Tl_2O.12WO_3$ zu. *Rubidiumparawolframat* hat die Formel $5Rb_2O.12WO_3.18H_2O$. Die Zus. der Parawolframate, falls man nur *eine* Formel anerkennen will, wird durch das Verhältnis 5 : 12 ausgedrückt. Bei der Elektrolyse einer wäss. Lsg. von normalem Natriumwolframat erhielt Vf.,

[1]) Compt. rend. **139**, 283—284; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1034—1035. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 142—183. — [3]) Bull. soc. chim. [3] **19**, 746; **21**, 267; JB. f. 1898, S. 736.

solange die Anodenfl. alkalisch reagierte, Natriumparawolframat, wenn sie sauer geworden war, Metawolframat. Zuletzt scheidet sich Wolframsäurehydrat ab. Bei Kaliumwolframat wurde das gleiche Verhalten beobachtet. Bei der Elektrolyse von Ammoniumwolframat erwärmt sich die Lsg. sehr stark (65 bis 70°), und die Anodenfl. wird durch die Tonzelle in den Kathodenraum hindurchgedrückt. Es liegt hier ein Fall von Endosmose oder Kataphorose vor. Die Ausbeute ist sehr reichlich; doch ist schon der hohen Temperatur die Bildung von Parawolframat zuzuschreiben, indem das überschüssige NH_3 verdampft. Ammoniummetawolframat wurde nicht erhalten. *Dz.*

F. Kehrmann. Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren. IX. Abhandlung [1]). — *Über die Kieselwolframsäure, ihre Zusammensetzung und Analyse.* Gemeinschaftlich mit B. Flürscheim. Das von Marignac für ein neutrales Salz der *Kieselwolframsäure* gehaltene Kaliumsalz, das nach ihm die Formel $4H_2O.SiO_2.12WO_3 + aq.$ hat, gehört tatsächlich einer anderen Reihe an und hat die Zus. $7K_2O.2SiO_2.20WO_3$. Seine Bildung aus dem sog. sauren kieselwolframsauren Kalium, $2K_2O.SiO_2.12WO_3 + aq.$, entspricht der folgenden Gleichung: $2(2K_2O.SiO_2.12WO_3) + 7K_2CO_3 = 7K_2O.2SiO_2.20WO_3 + 4K_2WO_4 + 7CO_2$. Zur Trennung und Bestimmung von Wolframsäure und Kieselsäure wurden die gemischten Oxyde mit wäss. FH wiederholt abgeraucht. Die Trennung der komplexen Säuren von den Alkalien gelang durch Fällen mit Chinolinhydrat. Es gelang, die beiden Spaltungsvorgänge, welche bei der Einw. von Alkalien auf die Salze $2R_2O.SiO_2.12WO_3$, und von Säuren auf die Salze $7R_2O.2SiO_2.20WO_3$ stattfinden, durch qualitative und, wo ausführbar, auch quantitative Ermittelung der Spaltungsprodukte experimentell nachzuweisen. Nach durchgeführten Versuchen scheint Kieselsäure im Moment der Abscheidung aus ihren Salzen durch starke Mineralsäuren und Eindampfen sich in geringen, aber doch wägbaren Mengen zu verflüchtigen. Diese Flüchtigkeit dürfte der bis jetzt hypothetischen monomolekularen SiO_2 oder einem Hydrat derselben zuzuschreiben sein. *Dz.*

Herrmann Großmann und Hans Krämer. Über einige Komplexverbindungen der Molybdän- und Wolframsäure mit organischen Säuren [2]). — Es wurden die Leitfähigkeiten der gut kristallisierten Salze $K_2MoO_3C_2O_4 + H_2O$ und $Na_2MoO_3C_2O_4 + 3H_2O$ bestimmt; in den stärkeren Verdünnungen ist der Komplex nicht mehr beständig, sondern hydrolytisch gespalten. Die gleiche Erscheinung zeigt sich bei den Salzen $(NH_4)_2MoO_3C_2O_4 + H_2O$ und $NH_4NaMoO_3C_2O_4 + 2H_2O$. Das *Wolframoxalat* wird weniger stark hydrolytisch gespalten. Ferner wurden die Leitfähigkeiten der Verbb. mit Weinsäure und Traubensäure, also der Salze $Na_2WO_3C_4H_4O_6$, $Na_2MoO_3C_4H_4O_6$ bestimmt. Die beiden komplexen Salze der Weinsäure besitzen bis zur Konz. von $^1/_{256}$ g-Äq. im Liter fast gleiches Leitvermögen; bei weiterer Verdünnung tritt beim *Molybdäntartrat* stärkere hydrolytische Zers. ein. Das komplexe Wolframion ist also auch hier beständiger als das komplexe Molybdänion. Obgleich die Weinsäure eine höhere Leitfähigkeit besitzt als die Äpfelsäure, so zeigen doch die komplexen Malate ein stärkeres

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 98—107. — [2]) Daselbst **41**, 43—60.

Leitvermögen als die komplexen Tartrate; die Einw. der Hydrolyse ist bei den Malaten bedeutend geringer als bei den Tartraten. Bei der Citronensäure bilden sich analoge Komplexe, wie bei den zweibasischen Säuren, da bei den dreibasischen Säuren das dritte H-Ion erst bei stärkerer Verdünnung dissoziiert. Die Ansicht von Gernez, daß Wein- und Äpfelsäure mit Na_2MoO_4 und Na_2WO_4 je nach der Menge der zugesetzten Salzmoll. verschiedene Komplexe bilden, trifft bei den von den Vff. untersuchten Konzz. nicht zu. Weiter wurden Gemische untersucht, welche auf 2 Moll. organischer Säure 1 Mol. *Natriumwolframat* enthalten, welche den von Henderson[1]) bei der Wein- und Äpfelsäure isolierten Körpern entsprechen; dieselben werden in den angewandten Konzz. durch eintretende Hydrolyse zers. Schließlich wird die Konstitution der untersuchten Komplexe erörtert. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei allen untersuchten komplexen Salzen und Säuren die Trioxyde des Mo und W an die Carboxylgruppe der organischen Säuren gebunden sind. *Dz.*

H. Moissan und A. Kousnetzow. Über ein Chromwolframdoppelcarbid[2]). — Darüber ist bereits berichtet worden[3]). *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Einige Reaktionen von Uran- und Mangansalzen[4]). — *Uransulfatlsg.* geht mit HNO_3 unter Gelbfärbung in das Uranisalz über ohne Entw. von Stickstoffoxyden. $MnSO_4$ gibt auch ein negatives Resultat. $MnCl_2$-Lsg. mit H_2SO_4 und HNO_3 versetzt, gibt Entw. von Cl und nitrosen Dämpfen. *Dz.*

F. Giolitti. Über die quantitative Bestimmung des Urans[5]). — Die bisher vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des *Urans* sind nach den Erfahrungen des Vfs. teils sehr umständlich, teils nicht immer verwendbar. Er empfiehlt die Fällung des Urans als Uranfluorverb., welcher die Formel UX_4 zukommen dürfte. Man fügt zu der das Uran als UX_4 enthaltenden Lsg. HF im geringen Überschuß in einem Pt-Tiegel, wäscht den schweren, pulverigen, grünen Niederschlag durch Dekantation mit durch HF schwach angesäuertem W., sammelt den Niederschlag auf einem in einen Guttaperchatrichter gebrachten Filter, glüht bei Rotglut und wägt das gebildete U_3O_8, welches durch Glühen im trockenen H-Strome noch in UO_2 umgewandelt werden kann. Es werden Beleganalysen von der Untersuchung von Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 2H_2O$, und Uranylammoniumcarbonat, $UO_2CO_3 . 2(NH_4)_2CO_3 . 2H_2O$, angegeben, die nach der Reduktion bei Durchführung des angegebenen Verfahrens befriedigende Resultate gaben. *Dz.*

B. Glasmann. Über eine jodometrische Bestimmung des Urans in seinen Oxydsalzen[6]). — Alfred Stock und Cornelius Massacin[7]) verwandten ein Gemisch von KJ und KJO_3, um die Oxyde von Cr, Al und Fe zu bestimmen, z. B. $Cr_2(SO_4)_3 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 3Cr(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 3J_2$. Vf. fand, daß die Rk. auch bei *Uranylverbb.* vor sich geht, z. B. $3UO_2(NO_3)_2 + 5KJ + KJO_3 + 3H_2O = 3UO_2(OH)_2 + 6KNO_3 + 3J_2$. In der Kälte erfordert die Rk. viel Zeit, in der

[1]) Chem. Soc. J. 69, 1451; 75, 542; JB. f. 1896, S. 165. — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 562—565. — [3]) Compt. rend. 137, 292; JB. f. 1903, S. 625. — [4]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 360—362. — [5]) Gazz. chim. ital. 34, II, 166—170. — [6]) Ber. 37, 189—191; J. russ. phys.-chem. Ges. 36, 317—320. — [7]) Ber. 33, 548; 34, 467.

Wärme verläuft sie aber schnell. Vf. benutzt sie zur jodometrischen Bestimmung der Uranylverbb., indem er eine neutrale oder schwach saure Lsg. von 0,2 bis 0,3 g des Uranylsalzes in eine 300 ccm fassende Retorte bringt, aus der ein Ableitungsrohr in eine beiderseits offene Vorlage führt, welche mit einer Lsg. von KJ und KJO_3 genügend gefüllt ist und durch ein mit derselben Lsg. beschicktes Perlrohr verschlossen werden kann. Nach dem Zusatz von KJ und KJO_3 zum UO_2-Salz wird mit W. auf 120 ccm verdünnt, die Lsg. erwärmt und unter Einleiten von Wasserdampf das *J* in die gekühlte Vorlage überdestilliert. Sobald die Lsg. auf 50 ccm konzentriert ist, wird der Inhalt der Vorlage mit $Na_2S_2O_3$ titriert. Die Operation dauert 20 Minuten und liefert gute Resultate. *Lw.*

W. Oechsner de Coninck. Oxyde und Carbonat des Urans [1]). — Beim Erhitzen von Urannitrat erhält man eine rote Modifikation des *Uranioxyds,* die bei weiterem Erhitzen unter O-Verlust in *Uranoxyd* übergeht. Die orangefarbene Modifikation wandelt sich rascher um; die rote Modifikation dürfte eine polymere Form der orangefarbenen sein. Durch successive Fällung von Urannitrat erhielt Vf. einen hellgelben Niederschlag mit 17 Proz. CO_2, der nach dem Auswaschen ein Gemisch von Carbonat und Oxyd enthält. *Dz.*

W. Oechsner de Coninck. Einige neue Beobachtungen über die Oxyde des Urans [2]). — Man erhält verschiedene Modifikationen des *Uranoxyds,* UO_2, durch Reduktion von Uranioxyd, Uranylchlorid und Uranylbromid. — Löst man grünes Uranoxyd in konz. H_2SO_4, verd. mit W. und versetzt mit konz. Methylaminlsg., so fällt ein brauner, flockiger, in verd. Säuren ll. Niederschlag aus. Wird der Niederschlag mit W. gewaschen und dann mit W. erhitzt, so erhält man eine schwere, staubige, in verd. Säuren viel schwerer l. Masse. *Dz.*

Oechsner de Coninck. Beitrag zum Studium des Uranylchlorids [3]). — Hierüber wurde bereits berichtet [4]). *Dz.*

Zink. Cadmium. Indium.

H. Brandhorst. Beiträge zur Metallurgie des Zinks [5]). — Vf. hat im Verlaufe von Jahren eine größere Anzahl von Versuchen über das Verhalten des *Zinks* und seiner Erze beim Rösten durchgeführt. Beim Abrösten der Blende entzündet sich bei dunkler Rotglut zunächst der Schwefelkies. Die Verbrennung der Blende geschieht erst bei so hoher Temperatur, daß sich kein $ZnSO_4$ bilden kann. Auch basisches $ZnSO_4$ ist in den gerösteten Blenden nicht enthalten. Die darin gefundenen Mengen H_2SO_4 entsprechen genau dem Gehalt an CaO und MgO. Es ist ausgeschlossen, daß sich durch einfache Oxydation aus ZnS $ZnSO_4$ bildet. Der Zn-Gehalt der Rückstände ist nicht auf chemische Prozesse, sondern auf mechanische Schwierigkeiten zurückzuführen. In Oberschlesien werden 65 bis 70 Proz. des Zn ausgebracht. Den Verlust in den Muffelrückständen berechnet Vf. mit 20 bis 25 Proz., die

[1]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 363—365. — [2]) Daselbst, S. 448—449. — [3]) Ann. chim. phys. [8] 3, 500—506. — [4]) Vgl. JB. f. 1903, S. 638. — [5]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 505—517.

Verluste durch Muffelwände und Muffelgase mit 5 bis 10 Proz. Vf. stellte Versuche an, den Zinkgewinnungsprozeß durch Einschmelzen der Beschickung zu beschleunigen. Die Löslichkeit des ZnO in einer NH_3-haltigen Lsg. von Ammoniumcarbonat könnte für die Verarbeitung von natürlichem kohlensaurem Zn und gerösteter sog. schwarzer Blende in Betracht kommen. Für die Aufarbeitung ärmerer Blenden läßt sich ein von Solvay patentiertes Verfahren zur Nutzbarmachung phosphathaltiger Kreiden verwenden, welches darin besteht, das $CaCO_3$ durch SO_2 in Lsg. zu bringen. Der oberschlesische Dolomit löst sich in wäss. SO_2 bei genügender Zerkleinerung leicht auf. Die Auflösung des Dolomits wird durch Erwärmen des W. auf etwa 60° und durch vorgängiges stärkeres Erhitzen des zu behandelnden Erzes sehr beschleunigt. Aus Abhüben und Schlämmen konnten so Erze von 50 Proz. Zn erhalten werden, während bessere Waschprodukte Erze von 55 bis 58 Proz. lieferten. Gleichzeitig werden dadurch bedeutende Mengen von SO_2 beseitigt. *Dz.*

C. Ritter. Über Verhüttung von Zinkblende[1]. — Stückförmige oder grobkörnige *Zinkblende* läßt sich nicht vollständig entschwefeln, nur fein gemahlene Blende läßt sich totrösten. Gewöhnlich wird Blende von 1 bis 3 mm Körnung im Fortschaufelungsofen totgeröstet. Galmei gilt für leichter reduzierbar als Zinkblende und scheint als Zuschlag zu gerösteter Blende die vollständige Abscheidung des Zinks zu befördern. Die mechanische und chemische Vorbereitung der Zinkblende muß also für den Hüttenprozeß eine entsprechende sein, um den Verlust, welcher durch den Zinkgehalt der Rückstände verursacht wird, möglichst zu vermindern. *Dz.*

E. Schuchard. Über Verhüttung von Zinkblende[2]. — Die unter gleichem Titel veröffentlichte Abhandlung von C. Ritter[3] fordere die Kritik jedes chemisch gebildeten Menschen heraus, sei ganz unwissenschaftlich und deshalb völlig wertlos. *Tl.*

J. Armstrong in London. Verfahren zur Verarbeitung von Blei und Silber enthaltenden Zinkerzen durch Reduktion des Blei- und Silbergehaltes unter Verschlackung des Zinkgehaltes. [D. R.-P. Nr. 151021][4]. — Das Erz wird zu Pulver vermahlen, möglichst gut abgeröstet und dann mit den erforderlichen Zuschlägen innig gemischt, worauf die Mischung auch brikettiert werden kann. Zur Verhüttung eignet sich namentlich ein Schachtofen nach D. R.-P. Nr. 132139[5], wenn die abziehenden Dämpfe nach einem besonderen Verdichtungsraum abgeführt werden. Der mittlere Raum des Ofens nimmt das Erzgemisch auf, während in den Seitenräumen um die Erze herum der Brennstoff lagert. Zeigt sich während des Betriebes, daß *Zink* entweicht oder Pb bzw. Ag in die Schlacke gehen, so muß die Menge des Brennstoffes vermindert werden. Die etwa entweichenden Dämpfe werden in vorgelegten Oberflächenkondensatoren verdichtet und die Niederschläge von neuem in den Ofen zurückgeführt. Von Zeit zu Zeit werden Ag, Pb und Schlacke abgestochen. Die Schlacke wird mit Brennstoff vermahlen und das Zn in bekannter Weise abdestilliert. *Bsch.*

---

[1]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 774. — [2]) Daselbst, S. 1180—1181. — [3]) Vgl. das vorangehende Referat. — [4]) Patentbl. **25**, 919. — [5]) Daselbst **23**, 1107.

R. Alberti in Goslar a. H. Verfahren zur Verarbeitung von im Bleihüttenbetriebe fallenden, Zinksulfid, Eisen und Kieselsäure enthaltenden Schlacken durch Behandlung der Schlacken mit Säure und nachfolgende Röstung. [D. R.-P. Nr. 154518][1]). — Die Schlacke wird gemahlen und dann, je nach dem gewünschten Enderzeugnis, mit verd. kalter HCl angerührt, und zwar mit einer dem Metallgehalt der Schlacken entsprechenden, durch Versuche vorher festgelegten Menge, wodurch ein zäher Brei entsteht, welcher allmählich zu einer festen Gallerte erstarrt. Diese Masse, in welcher durch die zugesetzte Säure einmal die Silikatverbb. aufgelockert, andererseits gleichzeitig Sulfate oder Chloride gebildet werden, wird nun, je nach dem Fabrikationszwecke, mit oder ohne Zusatz von Steinsalz oder anderen geeigneten Chloriden unmittelbar, d. h. ohne die bei den bekannten Verfahren übliche vorherige Auslaugung, einer Röstung unterworfen. Hierbei muß die Hitze stets unter der Zersetzungstemperatur des $ZnSO_4$ oder der Sublimierungstemperatur des $ZnCl_2$ zur Vermeidung der Rückbildung von $ZnSO_4$ zu ZnO oder zur Verhinderung von Zn-Verlusten durch Sublimation des $ZnCl_2$ bleiben. Die bei der Röstung entweichenden Säuren SO_2 oder HCl können auf bekannte Weise nutzbar gemacht werden. Bei richtiger Leitung der Röstung wird ein ungemein lockeres Röstgut erhalten, welches vollkommen frei ist von l. Eisensalzen und durch Auslaugen mit H_2O Laugen liefert, die bei Abwesenheit jedweder Spur freier Säure, sowie völliger Reinheit von Fe-Salzen volle Ausbeuten an Zn und den wertvollen Begleitmetallen liefern. *Bsch.*

A. Kunze und K. Danziger, Zawodzie bei Kattowitz, O.-Schl. Verfahren zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens. [D. R.-P. Nr. 149161][2]). — Die schwefelkieshaltige *Zinkblende* läßt man in Haufen mehrere Wochen lagern und setzt dieselbe bei Erwärmung auf 50 bis 300° der Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs aus. Ist so ein Teil des Schwefelkieses in $FeSO_4$ bzw. $Fe_2(SO_4)_3$ übergeführt, so wird mit W. ausgelaugt, wobei diese Salze in Lsg. gehen. Die ausgelaugten Haufen enthalten dann die angereicherten Zinkblenden. *Bsch.*

A. Kunze und K. Danziger, Zawodzie bei Kattowitz, O.-Schl. Verfahren zur Abscheidung des in der Zinkblende als Schwefelkies enthaltenen Eisens. [D. R.-P. Nr. 151770[3]); Zusatz zu D. R.-P. Nr. 149161][4]). — Das Verfahren des Hauptpatentes Nr. 149161 beruht auf der relativ leichteren Oxydierbarkeit des in der *Zinkblende* enthaltenen Schwefelkieses gegenüber der schwierigeren des ZnS, welche am deutlichsten zutage tritt, wenn man das Erz auf etwa 50 bis 300° längere Zeit hält. Hierbei wird aus dem Schwefelkies wasserl. Sulfat gebildet, während ZnS wasserunl. bleibt. Gegenstand des Zusatzpatentes bildet eine spezielle Ausführungsform dieses Verfahrens. Unterwirft man schwefelkieshaltige Zinkblende von gröberem Korn jenem Verfahren, so bewirkt der größere Oxydationsangriff, den der Schwefelkies dabei erfährt, auch eine größere Zerbröckelung, eine Zerfeinerung dieses Minerals im Gegensatz zur Zinkblende. Es entsteht aus dem Schwefelkies ein mehliges

---

[1]) Patentbl. 25, 1550. — [2]) Daselbst, S. 441. — [3]) Daselbst, S. 1021. — [4]) Daselbst; vgl. vorstehendes Referat.

Pulver, welches sich aus einem Teil des fein gewordenen Schwefelkieses und aus den aus dem Schwefelkies entstandenen Zersetzungsprodd. zusammensetzt. Die Zinkblende hingegen hat keine Veränderung erfahren, sondern hat ihr grobes Korn beibehalten. Die Abscheidung des pulverig zerfallenen Schwefelkieses kann nunmehr unter Umgehung des Auslaugens durch Absieben geschehen. *Bsch.*

L. Lucas, Hagen i. W. Verfahren zur Reinigung der Zinklaugen von Eisen- und Manganverbindungen. [D. R.-P. Nr. 154085][1]). — Versetzt man unreine $ZnSO_4$-Lsg. mit PbO_2, so werden Mn und Fe ausgefällt. Fördernd wirkt hierbei die Ggw. von ZnO bzw. $Zn(OH)_2$. Der aus PbO_2 und $PbSO_4$ bestehende Bodensatz der Bleiakkumulatoren läßt sich ebenfalls verwenden. Die Reinigung erfolgt schnell, die Niederschläge setzen sich rasch ab; das Verfahren ist wohlfeil, da das Pb leicht wiedergewonnen werden kann. *Bsch.*

Ganz u. Co., Eisengießerei u. Maschinenfabrik, Budapest Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas. [D. R.-P. Nr. 151363][2]). — In dem Elektrolysierraume sind für den Eintrag der Erze und für den Austrag der ausgelaugten Rückstände umlaufende Schaufelräder angebracht, deren Umdrehungsgeschwindigkeit dem Metallgehalt des Erzes entsprechend so bemessen wird, daß einerseits Ein- und Austragung sich ausgleichen und andererseits das Gut mit einer Geschwindigkeit über die unlösliche Anode hinweggeführt wird, welche eine tunlichst vollständige Auslaugung ermöglicht. *Bsch.*

Siemens u. Halske, A.-G. Berlin. Verfahren zur unmittelbaren elektrolytischen Verarbeitung von oxydischen Zinkerzen und zinkhaltigen Abfallprodukten ohne Anwendung eines Diaphragmas. [D. R.-P. Nr. 151988][3]). — Galmeischlämme, Flugstaub usw. werden in einem Rührwerk mit W. angemacht, dem eine zur Auflösung des gesamten Zn-Gehaltes ungenügende Menge H_2SO_4 zugesetzt ist, etwa $^1/_4$ bis $^1/_2$ der theoretischen Menge. Diese Mischung von Erz und Lauge wird nun in den Elektrolysierbottichen unter Verwendung von Pb und seinen Legierungen oder anderen unl. Metallen oder Kohle usf. als Anoden und von Zn-Blechen als Kathoden elektrolysiert, und zwar ohne trennendes Diaphragma. Das Erz wird durch Rühren stetig in Suspension erhalten. Unter diesen Umständen wird nur *Zink* an der Kathode gefällt, während Cu, Cd und Fe_2O_3 gar nicht in Lsg. gehen und somit an der Kathode auch nicht niedergeschlagen werden können. Um die Elektrolyse kontinuierlich zu machen und in dem Elektrolyten nicht zu viel Säure entstehen zu lassen, wird die Konz. der Erzmischung so bemessen, daß sie nicht mehr als 4 bis 5 Proz. Zn enthält. Ferner läßt man das Gemisch von Erz und Lauge eine Anzahl von Elektrolysiergefäßen durchwandern, so daß es aus dem letzten Bottich fertig entzinkt bis auf den darin zu lassenden Zinksilikatgehalt austritt. So werden etwa 80 bis 85 Proz. Zn aus dem Erze gewonnen. Die noch etwas Zn und freie Säure enthaltende Lauge wird danach mit so viel H_2O versetzt, daß nach etwa eintägigem Absitzen so viel Fl. von dem Erzrück-

[1]) Patentbl. 25, 1440. — [2]) Daselbst, S. 1022. — [3]) Daselbst.

stande abgehebert werden kann, wie zum Anmachen der neu zu verarbeitenden Erzmenge erforderlich ist. Die in den letzten Bottichen frei werdende Säure, die kein bzw. nicht genügend ZnO zu ihrer Neutralisation vorfindet, wird bei den zinkhaltigen Erzen und Prodd., die besonders für dieses Verfahren in Frage kommen, also vor allem bei Galmeischlämmen, zur Bildung von Aluminiumsulfat aufgebraucht, bevor noch eine Lsg. von Fe_2O_3 eintritt. Ehe die von dem Erzrückstande getrennte Lauge durch Mischung mit neuem Erz zur Weiterverarbeitung wieder auf das richtige Verhältnis von Säure : ZnO gebracht werden kann, muß das Aluminiumsulfat aus der Lauge entfernt werden. Dies geschieht durch Zusatz von K_2SO_4, wodurch Alaun gebildet wird, der auskristallisiert, ohne viel Eisen aufzunehmen. *Bsch.*

Harrison Eastman Patten. Über die Abscheidung von Zink aus Zinkchlorid in Acetonlösung [1]). — Geschmolzenes *Zinkchlorid* wurde in Aceton bis zur Sättigung gelöst und zwischen Pt-Elektroden elektrolysiert. Die Versuchsanordnung und die angewendete Methode wurde vom Vf. schon früher beschrieben. Die Stromkurven (Abscisse = Amp., Ordinate = Volt) bei Pt- und Zn-Elektroden sind angegeben. Bei Pt-Elektroden liegt der Zersetzungspunkt bei 1,9 Volt, an der Anode wurden Chlf., Chloraceton oder andere Alkylchloride gebildet, an der Kathode war *Zink* in kompakter Form abgeschieden mit 0,9 bis 1 Proz. C. Zwischen Zn-Elektroden wurde eine geradlinige Stromkurve erhalten. An der Anode war Zn entsprechend dem Faradayschen Gesetz quantitativ in Lsg. gegangen. Das gesamte frei gewordene Chlor wird vom Zn festgehalten; organische Chloride entstehen nicht. *Dz.*

E. Goldberg, Moskau. Verfahren zur Herstellung von galvanischen Zink- oder zinkhaltigen Niederschlägen mittels der Elektrolyse. [D. R.-P. Nr. 151336] [2]). — Man löst 10 g $ZnCl_2$ und 10 ccm Pyridin in ungefähr 1 l W. auf und fügt zu dieser Lsg. so viel HCl, bis das aus dem Zinksalz und dem Pyridin entstandene Doppelsalz sich gelöst hat. Zur elektrolytischen Abscheidung des *Zinks* aus dieser Lsg. ist eine Stromstärke von nicht über 0,2 Amp. pro Quadratdecimeter notwendig. Als Anode dient hierbei Zn, als Kathode der zu verzinkende Gegenstand, z. B. Eisen, dessen Oberfläche vorher sorgfältig entfettet und von Oxydschicht völlig befreit sein muß. *Bsch.*

G. de Laval, Stockholm. Verfahren zur ununterbrochenen Destillation von Zink im elektrischen Strahlungsofen. [D. R.-P. Nr. 148439] [3]). — Fein zerriebenes Zn-Erz wird mit fein gepulverter Kohle, Eisenerz (falls das Zn-Erz nicht geröstet wird), Kalk usw. gemischt. Diese Mischung wird im trockenen Zustande mit großer Sorgfalt ausgeführt und dann event. angefeuchtet, damit sie nicht zu sehr stäubt. Dies Gemenge wird in einen elektrischen Strahlungsofen derart eingeführt, daß die der elektrischen Wärmequelle zugekehrte Fläche des gebildeten Haufens durch die Einwirkung der strahlenden Wärme der elektrischen Wärmequelle und der Ofenwände bald so stark erhitzt wird, daß *Zink* nebst anderen im Erz befindlichen Metallen, wie Pb, Au, Ag usw., deren Vergasungspunkt bei der im Ofen herrschenden Temperatur erreicht

---

[1]) J. physic. Chemistry 8, 483—487. — [2]) Patentbl. 25, 1028. — [3]) Daselbst, S. 441.

worden ist, verflüchtigt werden, wobei die Reste der Beschickung schmelzen und an der Böschung des Haufens entlang an den Fuß desselben fließen, wo sie der Hitze der Wärmequelle noch weiterhin ausgesetzt werden und Schlacke und event. nicht verflüchtigte Metalle bilden. Die entweichenden Metalldämpfe werden in geeigneter Weise kondensiert, wonach das kondensierte Prod. zur Gewinnung von z. B. Zn in Barren weiter behandelt wird. *Bsch.*

C. W. Sexton, Brooklyn, V. St. A. Verfahren zur Verarbeitung von zinkhaltigen Mischerzen durch Destillation und Weiterverarbeitung des Rückstandes durch Aufbereitung usw. [D. R.-P. Nr. 155750][1]). — Die Erze werden in Ggw. einer solchen Menge Fe destilliert, daß aus dem Destillationsrückstande nach vorangegangener Zerkleinerung etwa vorhandene wertvolle Metalle auf magnetischem Wege abgeschieden werden können. *Bsch.*

E. W. Engels, Essen a. d. R. Retorte für die Destillation von Zink. [D. R.-P. Nr. 154536][2]). — Die Retorte besteht aus einer Mischung von Siliciumcarbid und Ton als Bindemittel. *Bsch.*

O. Unger, Paulshütte bei Rosdzin, O.-Schl. Zink- und Cadmiumdestillationsmuffel. [D. R.-P. Nr. 156342][3]). — Die Muffel besteht aus 2 oder mehreren dünnwandigen Muffeln, welche, event. mit Spielraum, ineinander geschoben werden können. Hierbei ist es gleichgültig, ob die Muffeln aus derselben oder verschiedenen Muffelmassen bestehen. *Bsch.*

Maurice Hamy. Über das Spektrum des Zinks[4]). — Anschließend an Fabrys Untersuchungen über das Spektrum des Cadmiums berichtet Vf. über die von ihm durchgeführten Messungen am *Zinkspektrum* und stellt dieselben vergleichsweise den von Perot und Fabry gefundenen Werten gegenüber. *Dz.*

O. Boudouard. Die Legierungen von Zink und Magnesium[5]). — Vf. hat die Schmelzpunktskurve der Legierungen von *Zink-Magnesium* ermittelt und schließt aus dieser, sowie aus den anderen Eigenschaften auf die Existenz zweier wohl definierter Verbb. Eine Legierung mit 20 Proz. Mg zerfällt bei der mehrtägigen Behandlung mit 0,003 n-HCl in der Kälte und hinterläßt ein Pulver von der Zus. Zn_2Mg. Die zweite Verb., $ZnMg_4$, wird erhalten, wenn man eine Legierung mit 30 Proz. Mg mehrere Stunden in der Hitze mit 0,5%iger NH_4Cl-Lsg. behandelt; in der Kälte erfolgt die Rk. langsamer. Die Schmelzpunktskurve zeigt ein Maximum bei über 570° und zwei Minima bei 355 und 332°. *Dz.*

Hector Pécheux. Über die Zink-Aluminiumlegierungen[6]). — Vf. gelang es, die folgenden 9 gut definierten *Zink-Aluminiumlegierungen* herzustellen: Zn_3Al, $D.^{16}$ 5,704; Zn_2Al, $D.^{16}$ 5,488; ZnAl, $D.^{16}$ 4,639; $ZnAl_2$, $D.^{16}$ 3,685; $ZnAl_3$, $D.^{16}$ 3,638; $ZnAl_4$, $D.^{16}$ 3,400; $ZnAl_6$, $D.^{16}$ 3,140; $ZnAl_{10}$, $D.^{16}$ 3,084; $ZnAl_{12}$, $D.^{16}$ 3,040. Die Legierungen sind alle brüchig, die härtesten (Zn_3Al, Zn_2Al) wie die weichsten ($ZnAl_6$, $ZnAl_{10}$, $ZnAl_{12}$). Zn_3Al und Zn_2Al zeigen an der Bruchstelle einige in einer körnigen Masse eingebettete Kristalle. Die zinkreichste Legierung, Zn_3Al, zeigt die Neigung, sich bei der Schmelztemperatur zu entzünden.

---

[1]) Patentbl. **25**, 1798. — [2]) Daselbst, S. 1550. — [3]) Daselbst, S. 1892. — [4]) Compt. rend. **138**, 959—961. — [5]) Daselbst **139**, 424—426; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1201—1202. — [6]) Compt. rend. **138**, 1103—1104.

Konz. oder verd. HCl greift in der Kälte die Legierungen lebhaft an. Von konz. HNO_3 werden in der Kälte nur Zn_3Al, Zn_2Al, ZnAl unter NO_2-Entw. angegriffen, die anderen Legierungen werden nur schwach angegriffen. In der Wärme wirkt verd. oder konz. HNO_3 auf alle Legierungen heftig unter NO_2-Entw. ein; ebenso wirkt konz. H_2SO_4 energisch. Konz. kalte KOH wirkt auf die Legierungen Zn_2Al, ZnAl, $ZnAl_2$, $ZnAl_3$, $ZnAl_4$ lebhaft ein; in der Wärme werden alle rasch angegriffen. Verd. kalte KOH wirkt lebhaft auf $ZnAl_6$, $ZnAl_4$, $ZnAl_2$; bei allen diesen Rkk. entsteht ein Zinkat und ein Aluminat des K. H_2S ist ohne Einw. in der Kälte, destilliertes W. sowohl in der Kälte als auch bei 100°. *Dz.*

Leslie Howard Ingham. Die Anwendung einer rotierenden Anode bei der elektrolytischen Bestimmung des Zinks [1]. — Nach den Versuchen des Vfs. ist die elektrolytische *Zinkbestimmung* den üblichen gravimetrischen und volumetrischen Methoden vorzuziehen. Bei Ggw. von *Natriumacetat*, in einer elektrolytisch mit einer Silberschicht überzogenen Platinschale als Kathode und bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit der Anode von 230 oder 560 Umdrehungen in der Minute betrug die Zeitdauer der Elektrolyse 10 oder 15 Minuten. Die gut haftenden Niederschläge bestehen aus sehr kleinen flachen Kriställchen. Gute Resultate wurden auch erhalten, wenn der Elektrolyt neben der Zn-Lsg. *Natriumhydroxyd* enthält. Die zulässige NaOH-Menge schwankt zwischen weiten Grenzen. Es wurde bei 5 Amp. und 5 bis 6 Volt 15 Minuten lang elektrolysiert. Bei Ggw. von *Natriumformiat* arbeitet man vorteilhaft mit 0,249 g Zn : 5 g Na_2CO_3, in etwas W. gelöst, mit 4,6 ccm HCOOH (D. 1,22), verd. auf 125 ccm, 5 Amp., 8 Volt, 20 Minuten. Es wurde die Geschwindigkeit ermittelt, mit der sich Zn in den verschiedenen Elektrolyten ausscheidet. Die Resultate sind in Tabellen übersichtlich angeführt. Für *die elektrolytische Bestimmung des Zinkgehaltes von Zinkblende* wurden 0,5 g der Probe durch HNO_3 (D. 1,41) und wiederholtes Eindampfen mit HCl (1,21) in Lsg. gebracht; man filtriert von der Gangart, entfernt Fe durch NH_4Cl und NH_3 bei 2maliger Durchführung der Fällung; das Filtrat wird auf 125 ccm gebracht, noch 0,5 g NH_4Cl zugesetzt und 20 Minuten lang elektrolysiert (5 Amp., 6 Volt, 230 Umdrehungen pro Minute). Die Resultate waren sehr befriedigend. *Dz.*

W. George Waring. Die volumetrische Bestimmung des Zinks [2]. — Die Titration mit $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. gibt oft schwankende Resultate. Nach Besprechung der Fehlerquellen der Methode gibt Vf. seine Arbeitsweise zur Untersuchung von *Zinkerzen* an. Man löst die Erze in HCl oder Königswasser oder schließt dieselben mit Soda-Boraxgemisch auf. Nach Entfernung von SiO_2 wird mit HCl oder H_2SO_4 schwach angesäuert und durch 20 Minuten langes Kochen bei Ggw. eines Streifens reinen Fe alle bei der H_2S-Fällung in Betracht kommenden Metalle außer Cd entfernt. Das Filtrat wird bis zur schwach alkalischen Rk. mit KOH, hierauf mit 50%iger Ameisensäure (D. 1,12) im geringen Überschuß versetzt, auf 200 bis 250 ccm verd. und bei 80° H_2S durchgeleitet. Das rein weiße ZnS wird filtriert, gewaschen und

[1] Amer. Chem. Soc. J. 26, 1269—1283. — [2] Daselbst, S. 4—29.

in ein großes Becherglas gebracht. Man löst in 1 ccm HCl, verd. mit W., hierauf mit H_2S-W., filtriert das abgesetzte CdS und bestimmt es mit saurer Ferrisulfatlsg. und $KMnO_4$ (Cd = Fe-Wert des $KMnO_4$. 1,003). Die Lsg. von ZnS in verd. HCl wird auf 60° erwärmt, mit w. W. verd., NH_4Cl zugesetzt und mit $K_4Fe(CN)_6$ titriert. Bei kleinen Mengen ZnS kann dasselbe in ZnO übergeführt und als solches gewogen werden. Vf. bespricht dann noch die Bestimmung von Ca, Mg und des Phosphats. Letzteres wird bestimmt, indem man die kalte Lsg. schwach ansäuert, mit NH_4NaHPO_4 im großen Überschuß versetzt, mit NH_3 neutralisiert, 1 ccm Essigsäure hinzufügt und schwach erwärmt. Das ausfallende, dichte Kristallpulver von $Zn(NH_4)PO_4 + H_2O$ (ll. in Mineralsäuren und NH_3) wird entweder nach dem Trocknen bei 100 bis 105° oder nach dem Glühen als $Zn_2P_2O_7$ gewogen. *Dz.*

Percy H. Walker. Über die Analyse von Zinkerzen[1]. — Man vermeidet die von Waring (vorstehendes Referat) angeführten Fehlerquellen der Methode von Schulz und Low bei folgender Arbeitsweise: 1 bis 2,5 g des fein gepulverten Erzes werden mit 15 ccm HCl zers., hierauf 5 ccm konz. HNO_3 zugefügt und bis zur Vertreibung der Hauptmenge der nitrosen Dämpfe erhitzt. Nach Zusatz von 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) wird bis zum Auftreten von H_2SO_4-Dämpfen erhitzt, nach dem Abkühlen 40 ccm W. zugesetzt und gekocht. Ein etwa bleibender Rückstand wird mit Na–K–CO_3 aufgeschlossen, die Schmelze in H_2SO_4 gelöst, abgeraucht und mit W. gekocht. 50 ccm konz. NH_3 und 25 ccm W. werden mit 2 g Na_2O_2 versetzt und die Erzlsg. langsam einfließen gelassen. Der ausfallende Niederschlag wird in HCl gelöst, nochmals auf gleiche Weise gefällt, die beiden Filtrate zur Zn-Bestimmung verwendet. Ist der Niederschlag nur gering, so füllt man auf ein bestimmtes Vol. auf, filtriert durch ein trockenes Filter und bestimmt in einem aliquoten Teil das Zn. Durch andauerndes Kochen und Zusatz von etwas H_2S-W. wird das H_2O_2 entfernt. *Dz.*

F. W. Küster. Über eine neue Methode zur Bestimmung des Zinks in Zinkerzen[2]. — Das gewogene und pulverisierte *Zinkerz* (0,1 bis 0,2 g) kommt in ein Verbrennungsschiffchen aus Porzellan und wird in diesem mit H_2O befeuchtet. Das Schiffchen wird in ein beiderseits offenes, schwer schmelzbares Glasrohr („Einschieberohr") von etwa 20 cm Länge und dieses wiederum in ein Verbrennungsrohr geschoben, das im Verbrennungsofen liegt. Nun wird bei Zimmertemperatur HCl-Gas über das Erz geleitet, wobei es schnell zersetzt wird. Darauf wird der Ofen langsam angeheizt, so daß das Rohr in seiner ganzen Länge auf etwa 150° kommt. Der Rohrinhalt wird schnell trocken. Dann wird das Rohr, soweit das Einschieberohr reicht, auf 500° erhitzt, wobei $ZnCl_2$ abdestilliert und sich in den kälteren Teilen des Rohres niederschlägt. Das Einschieberohr dient dazu, aus dem Schiffchen herausgespritzte oder übergeschäumte Substanz zurückzuhalten. Nach Beendigung der Dest. verdrängt man das HCl-Gas durch H-Gas und läßt in letzterem erkalten, entfernt das Schieberohr samt Schiffchen vorsichtig, löst das $ZnCl_2$ aus dem Verbrennungsrohr heraus und titriert das Cl nach Volhard. *Bsch.*

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 325—326. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 272—274.

A. Wohl. Bestimmung des Metallgehaltes im Zinkstaub (8. Mitteilung über gasometrische Bestimmungen im Gaskolben[1]). — Vor kurzem hat de Coninck[2]) einen App. beschrieben, um die Messung des mittels HCl entwickelten H-Vol. für die Bestimmung des Metallgehaltes im *Zinkstaub* durchzuführen. Vf. empfiehlt für diesen Zweck sein früher[3]) angegebenes Verfahren für die CO_2-Bestimmung in festen Carbonaten. Der mit der Substanz beschickte Kolben wird auf Lufttemperatur oder bei Kolben mit Wassermantel auf 20° eingestellt und bis zu 700 mm Minderdruck evakuiert. Für einen Kolben von 100 ccm verwendet man 0,1788 g Einwage; 5 ccm HCl (1,1), die mit einem Tropfen einer 0,5 Proz. Pt enthaltenden Platinchloridlsg. versetzt werden, dienen zur Zers. Nach der Lsg. des Zn wird wieder auf Anfangstemperatur eingestellt und der Mindestdruck p am Manometer bestimmt. Der Prozentgehalt an Zn ist $= (700 - p) \times 2 \times a/b$ bei b g Einwage; wird das für den Kolben berechnete Normalgewicht a abgewogen, so ist der Prozentgehalt $= (700 - p) \times 2$. *Dz.*

Hollard und Bertiaux. Elektrolytische Trennung von Nickel und Zink[4]). — Vff. haben bereits früher[5]) zwei Trennungsmethoden angegeben und berichten jetzt über eine dritte. Die Sulfate von *Nickel* und *Zink* versetzt man nacheinander mit 5 g $MgSO_4$, 25 ccm NH_3 (22° B.), verd. H_2SO_4 bis zum Eintritt der sauren Rk., 12,5 g NH_4NO_3 und 25 ccm einer gesättigten SO_2-Lsg. Man erhitzt bis zum Verschwinden des SO_2-Geruchs, verd. mit W., fügt 25 ccm NH_3 (22° B.) zu, verd. auf 300 ccm und elektrolysiert bei 85° mit einem Strom von 1 Amp. Das Nickel scheidet sich innerhalb einiger Stunden ab. Das Zink wird durch die Voroperationen in das komplexe Zinkammoniumnitrit übergeführt und als solches nicht elektrolysiert. Die Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung. *Dz.*

K. Friedrich. Über die Bestimmung von Silber im Zink und den Silbergehalt mehrerer Zinksorten des Handels[6]). — Die für die Bestimmung des Ag im *Zink* vorgeschlagenen Methoden sind meist nicht empfehlenswert. Die abgeänderte Pufahlsche Methode[7]) ist genügend genau und rasch durchführbar. Man löst in HCl, filtriert rasch, bevor noch das Zn vollständig gelöst ist, wäscht gut aus und verascht das Filter samt Metallschwamm im Scherben. Der verbleibende Rückstand wird mit Probierblei und Borax angesotten und der fallende König auf der Kapelle zu Ende getrieben. Die im Handelszink enthaltenen Verunreinigungen sind ohne merklichen Einfluß auf das Verfahren. Nach diesem Verfahren wurden 31 Zinksorten des Handels untersucht, von welchen 2 keinen nachweisbaren Silbergehalt aufwiesen. Die übrigen Proben enthielten 0,02 bis 64,8 g Ag in 1 t Zn. Den höchsten Silbergehalt zeigten die schlesischen, den niedrigsten neben dem englischen und amerikanischen Zink die belgischen Proben. *Dz.*

F. Ellershausen und R. Walsingham, Western in London. Verfahren zur Darstellung von Zinkoxyd durch Auslaugen von gerösteten Zinkerzen oder anderen zinkhaltigen Massen mittels saurer Alkalisulfat-

[1]) Ber. 37, 451—453. — [2]) Bull. ass. Belg. chim. 17, 112; JB. f. 1903, S. 646. — [3]) Ber. 36, 1420; JB. f. 1903, S. 455. — [4]) Compt. rend. 138, 1605. — [5]) Bull. soc. chim. [3] 29, 116; 31, 102; JB. f. 1903, S. 267. — [6]) Zeitschr. angew. Chem. 17, 1636—1644. — [7]) Berg- u. Hüttenm. Zeitg. 1882, S. 63.

lösungen und Ausfällen des Zinks aus den erhaltenen Laugen mittels Ammoniak. [D. R.-P. Nr. 151022][1]). — Das zweckmäßig auf (basisches) Sulfat geröstete Zinkerz wird mit einer Lsg. von saurem Ammoniumsulfat behandelt, wodurch unmittelbar neutrales $ZnSO_4$ unter Bildung von neutralem Ammoniumsulfat in Lsg. geht, aus welcher man dann das *Zink* in bekannter Weise als Hydroxyd mittels Ammoniak fällt und die gebildete $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. zur Lsg. frischen Gutes benutzt. Das zur Fällung dienende Ammoniak wird aus der bei der Fällung entstandenen $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. durch Zusatz von Kalkmilch erzeugt. *Bsch.*

de Forcrand. Über die Superoxyde des Zinks[2]). — Vf. bespricht die Ausführungen Kuriloffs[3]) über die diesbezüglichen früheren Untersuchungen des Vfs. Er hält es noch für zweifelhaft, ob die von ihm dargestellten Verbb. als hydratisierte Peroxyde oder als Verbb. des Oxyds mit H_2O_2 anzusehen sind, hält aber die letztere Ansicht für wahrscheinlicher. Keinesfalls darf man sich der Täuschung hingeben, daß wohldefinierte Verbb. existieren, wie $ZnO_{1,45} + 0{,}64 H_2O$ (Kuriloff) und $ZnO_{1,58}$ (R. Haass). *Dz.*

L. Höpfner, Berlin. Verfahren zur Anreicherung von Chlorzinklaugen. [D. R.-P. Nr. 155065][4]). — In der heißen *Chlorzinklsg.* wird $ZnSO_3$ unter Zusatz von $PbCl_2$ zur Lsg. gebracht, wobei das Pb als $PbSO_3$ ausfällt und Zn als $ZnCl_2$ in Lsg. geht. *Bsch.*

Gregory Paul Baxter und Arthur Becket Lamb. Das spezifische Gewicht des Zinkchlorids[5]). — Vff. haben, ähnlich wie Baxter und Hines[6]) beim $CdCl_2$, durch Erhitzen des nicht hygroskopischen Salzes $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$ im trockenen HCl-Strome reines wasserfreies *Chlorzink* dargestellt. Als Mittel von 5 Bestimmungen wurde $D._4^{25}$ zu 2,907 gefunden. *Dz.*

Siegfried Grünauer. Über die Darstellung von reinem, geschmolzenem Zinkchlorid und seine Elektrolyse[7]). — Für die Elektrolyse des *Chlorzinks* muß das wasserfreie Salz angewendet werden. Vf. hat auf Veranlassung von Lorenz einige der bekannten Darstellungsmethoden für das neutrale, gut elektrolysierbare Chlorzink näher geprüft. Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $ZnCl_2$ wurde in einem V-Rohre aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas gearbeitet. Die Versuchsanordnung ist näher beschrieben. Der Schmelzofen war derselbe wie bei Helfenstein[8]); als Elektrodenmaterial dienten cylindrische Kohlenstäbe von 4 mm Durchmesser, die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes aus Platin und Platinrhodium gemessen. Zum Ausgießen der geschmolzenen Elektrolyte aus den Röhren wurden emaillierte Porzellanteller verwendet, deren Haltbarkeit sich vorzüglich bewährte. Als „gut elektrolysierbar“ bezeichnet Vf. jene Chlorzinksorten, bei denen die Durchsichtigkeit der Schmelze während der Dauer der Elektrolyse erhalten bleibt. Bei der Elektrolyse des „schlecht elektrolysierbaren Chlorzinks“ ist der Elektrolyt schon nach wenigen Minuten mit einer undurchsichtigen Masse erfüllt. Die „gut elektrolysierbaren“ Chlorzinksorten erwiesen sich bei der Elektrolyse als salmiakhaltig,

[1]) Patentbl. 25, 795. — [2]) Compt. rend. 138, 129—131. — [3]) Daselbst 137, 618; JB. f. 1903, S. 647. — [4]) Patentbl. 25, 1798. — [5]) Amer. Chem. J. 31, 229—235. — [6]) Vgl. diesen JB., S. 744. — [7]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 389—476. — [8]) Daselbst 23, 260.

während das reine, von jeder Verunreinigung freie Chlorzink „schlecht elektrolysierbar“ ist. Mit zunehmendem Salmiakgehalt nimmt die sog. gute Elektrolysierbarkeit ab, man erhält zwar bei der Elektrolyse zinkstaubfreie Schmelzen, doch stellt sich ein außerordentlich langes „Vorstadium“ ein, das durch andauernde Gasentw. an der Kathode gekennzeichnet ist. Das günstigste Resultat nach dieser Richtung hin wies das Gemisch 11 Moll. $ZnCl_2$ + 1 Mol. NH_4Cl auf, welches den gut elektrolysierbaren Chlorzinksorten des Handels entspricht. Mit zunehmendem Salmiakgehalt sinkt der Smp. der Gemische bis zum äquimolekularen Gemisch. Nach der Elektrolyse zeigen alle Gemische eine auffallende Konstanz des Smp., entsprechend einem nahezu gleichen Gehalt an Salmiak. Die Untersuchung der bei der Elektrolyse entweichenden Gase ergab kein NH_3 und CO in den Anodengasen. Beim gut elektrolysierbaren $ZnCl_2$ scheiden sich zunächst HCl und Cl aus, außerdem meßbare Mengen von O und größere Mengen von N. An der Kathode wurde viel H_2 entbunden, aber kein NH_3. Reines $ZnCl_2$, das durch Erhitzen im HCl-Strome entwässert wurde, hatte nur ein kurzes Vorstadium, und die Abscheidung von Zn trat bald ein. Eine teilweise Entwässerung erzielt man auch mit CO_2. Die Stromausbeute betrug bei 0,5 Amp. etwa 23 Proz., bei 3 Amp. etwa 76 Proz.; die Ausbeute sinkt mit Temperatursteigerung und betrug bei 532° 79,74 Proz. Die Ausbeute nimmt mit steigender Stromdichte zu. Weitere Versuche wurden durchgeführt, um eine Trennung von Fe und Zn durch fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen Chloride zu erreichen. Es gelingt, völlig eisenfreies $ZnCl_2$ zu erhalten, doch ist die Eisenfreiheit des Elektrolyten nur allmählich zu erreichen. Arsen geht schon bei der Entwässerung im HCl-Strom weg. Ferner wurden noch Stromausbeutebestimmungen an einem geschmolzenen Gemisch von Chlorzink und KCl bzw. NaCl durchgeführt. Die Ausbeute nimmt mit wachsender Stromdichte zu und ist größer als bei reinem $ZnCl_2$. Die Ausbeuten sind bei dem Gemisch $ZnCl_2$ und KCl höher als bei dem Gemisch $ZnCl_2$ und NaCl. Unter sonst gleichen Bedingungen ergibt ein äquimolekulares Gemisch von $ZnCl_2$ und KCl die höchsten Ausbeuten. Zum Schluß wird noch die Metallnebelbildung im geschmolzenen $ZnCl_2$ besprochen. *Dz.*

L. Friederich, Ed. Mallet und Ph. A. Guye. Die gleichzeitige Darstellung von Alkalichloraten und Zinkchlorid nach dem Verfahren von K. J. Bayer[1]. — Vff. berichten über eine unter Mitwirkung der Société anonyme d'études électrochimiques in Genf durchgeführte Untersuchung über das K. J. Bayersche Verfahren (E. P. Nr. 17978). Dasselbe beruht auf dem Vorgang: $3ZnO + NaCl + 3Cl_2 + W. = 3ZnCl_2 + NaClO_3 + W.$ Die Untersuchung umfaßt 3 Tle.: 1. den Vorgang der chemischen Rk.; 2. die Abscheidung des Alkalichlorats und Zinkchlorids; 3. die Reinigung der erhaltenen Rohprodd. Die Untersuchung führte zu folgenden Schlußfolgerungen: Das Bayersche Verfahren läßt die Darst. der Chlorate auf chemischem Wege zu, indem es besonders zur Darst. einer marktfähigen Verb. $^5/_6$ von dem in das Verfahren eingeführten Chlor verwertet, die bei den anderen Verfahren verloren gehen. Die Oxydation der Alkalichloride und besonders des NaCl

[1]) Chemikerzeit. 28, 763—765; Monit. scientif. [4] 18, 879—883.

zu Chlorat erfolgt mit einer höheren Ausbeute, als die gewöhnliche chemische Gleichung vorsieht, was auf die hydrolytische Dissoziation des $Zn(OCl)_2$ zurückzuführen ist. Das kristallisierte Chlorat wird mit einem Verlust von etwa 4 Proz. abgeschieden, wenn man die Lsgg. unter vermindertem Druck eindampft. Durch eine einzige Kristallisation läßt sich das rohe Chlorat raffinieren. Die Mutterlaugen von der Kristallisation enthalten als Verunreinigungen nur Chlorat und NaCl; das Chlorat kann für die Herstellung von geschmolzenem *Zinkchlorid* leicht und mit wenig Kosten entfernt werden. Das Bayersche Verfahren scheint daher geeignet, mit Vorteil in Betrieb gesetzt zu werden. *Dz.*

The Waring Chemical Co., Webb, V. St. A. Verfahren zur Gewinnung von reinem Schwefelzink aus schwefelsauren Lösungen. [D. R.-P. Nr. 149557][1]). — Die Lsgg., welche neben dem *Zink* noch andere Metalle enthalten, werden mit frisch ausgefälltem ZnS versetzt, um Cu und Cd abzuscheiden. Die verbleibende Lsg. wird abgezogen und mit einer bestimmten Menge H_2S abgesättigt, welche dem in der Lsg. enthaltenen Zn entspricht. Gleichzeitig wird die Temperatur auf 75° gebracht, wobei das ganze in der Lsg. enthaltene Zn als ZnS niedergeschlagen wird. *Bsch.*

H. Grüne. Über phosphorescierendes Zinksulfid[2]). — Durch Zusatz geringer Mengen oder nur Spuren anderer Metallsalze konnten stark phosphorescierende *Zinksulfide* erhalten werden. Weniger als $^1/_{10000}$ Cu genügte, um eine prächtige, grüne Phosphorescenz zu erzeugen. Aber auch Ag, Pb, Bi, Sn, Ur, Cd gaben gute Präparate, während Fe, Ni, Co, Cr negative Resultate ergaben. Mit Zusatz von Mn hergestelltes ZnS phosphoresciert nach dem Belichten mit gelbrotem Licht; Reiben oder Kratzen verursacht ein sogar bei Tageslicht wahrnehmbares starkes Leuchten. Auch in der Natur vorkommende Zinkblenden zeigen dieses Verhalten, das auch da auf einen Mangangehalt zurückzuführen sein dürfte. *Dz.*

F. Kunschert. Untersuchung komplexer Zinksalze[3]). — Vom Vf. wurden die Lsgg. von *Zink* 1. in Oxalat-, 2. in Ätznatron- und 3. in Cyanidlsgg. nach den Bodländerschen Methoden untersucht. Um Zink aus diesen Lsgg. abzuscheiden, ist bei 25° die EMK:

$$1) \quad \ldots\ldots \quad E = 1{,}006 - 0{,}029 \log \frac{D}{(C_2 O_4'')^3}$$

$$2) \quad \ldots\ldots \quad E = 1{,}130 - 0{,}029 \log \frac{D}{(OH')^4}$$

$$3) \quad \ldots\ldots \quad E = 1{,}287 - 0{,}029 \log \frac{D}{(CN')^3}$$

erforderlich. *D* bedeutet die Konz. des Zinkkomplexes in den betreffenden Lsgg. Die Beständigkeitskonstante des Oxalatkomplexes $[Zn(C_2O_4)_3'''']$ ist gleich $1{,}4 \cdot 10^8$, die des Komplexes $[HZnO_2']$ in Ätznatronlsgg. ist $2{,}5 \cdot 10^{12}$ und schließlich die des Cyanidkomplexes $[Zn(CN)_3']$ $3{,}3 \cdot 10^{17}$. Die 3 dazu gehörigen Bildungswärmen sind 10900 cal., 16520 cal. und 23300 cal. Außer den 3 genannten Komplexsalzen existieren in verd. Oxalatlsgg. noch der Komplex $[Zn(C_2O_4)_2'']$, in konz. Ätznatronlsgg.

[1]) Patentbl. **25**, 464. — [2]) Ber. **37**, 3076—3077. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 337—358.

der Komplex [Na_2ZnO_2] und in konz. Cyanidlsgg. der Komplex [$Zn(CN_4)''$]. Die Löslichkeit des Zinkoxalates in W. wurde zu 7.10^{-5} gefunden. *Fu.*

Armin Fischer. Galvanische Cadmiumüberzüge[1]). — Man löst 32 g $CdCl_2$ in $^1/_2$ l W., fällt mittels überschüssiger Sodalsg. ein Cadmiumcarbonat von fast normaler Zus. aus und bringt den ausgewaschenen Niederschlag noch feucht in eine Lsg. von 50 g CNK in 1 l W., worin er sich beim Erwärmen löst. Das so hergestellte Bad wird mit Benutzung von Cd-Anoden bei 40° und 4 bis 5 Volt Spannung angewendet. Man erhält einen zinnweißen Cd-Niederschlag, der rostschützend wirkt und auch zu Dekorationszwecken auf Messing- oder Kupfergegenständen verwendet werden kann. *Dz.*

Ch. Fabry. Über Satelliten im Spektrum des Cadmiums[2]). — Vf. hat sich mit den von Michelson entdeckten Satelliten näher beschäftigt. Die Beobachtung von Hamy wurde bestätigt, nach welcher die *Cadmium*-Linie 508 bei der Beobachtung durch ein elektrodenloses Rohr aus 3 nebeneinander liegenden Linien besteht; die Abstände der Strahlen wurden gemessen. Vf. findet in Übereinstimmung mit Hamy, daß die Strahlen 1 und 2 ein Doublet bilden, der dritte Strahl isoliert ist. Die Satelliten werden durch die geringsten Spuren fremder Gase zum Verschwinden gebracht, so daß absolute Reinheit des leuchtenden Gases für das Auftreten derselben erforderlich ist. *Dz.*

Gregory Paul Baxter und Murray Arnold Hines. Die spezifischen Gewichte von Cadmiumchlorid und Cadmiumbromid[3]). — Bei der Bestimmung der spez. Geww. Kristallw. enthaltender Salze liegt eine Fehlerquelle in leicht zurückbleibendem W., eine andere, speziell bei den *Halogeniden des Cadmiums*, darin, daß die Salze im feuchten Zustande leicht basisch werden. Die in der Literatur angegebenen Zahlen für die DD. schwanken daher beim $CdBr_2$ zwischen 4,71 und 4,92, beim $CdCl_2$ zwischen 3,65 und 3,94. Durch Erhitzen des Doppelsalzes $CdCl_2 . NH_4Cl$ in einem HCl-Strome haben Vff. reines, wasserfreies $CdCl_2$ dargestellt und dessen D. unter Anwendung von Toluol und eines besonderen, näher beschriebenen Pyknometers bestimmt. Als $D._4^{25}$ wurde im Mittel von 5 Bestimmungen 4,049 erhalten. Die Darst. der angewendeten Reagenzien wird näher beschrieben. Zur Bestimmung der D. des $CdBr_2$ wurde ein von Huntington[4]) zur Bestimmung des Atomgewichts des Cd benutztes Salz verwendet. Bei 2 Bestimmungen wurde $D._4^{25} = 5,196$ übereinstimmend gefunden. Zur Ermittelung der mit dem Pyknometer erreichbaren Genauigkeit wurde auch die D. von geschmolzenem AgBr bestimmt und $D._4^{25}$ zu 6,478 gefunden. *Dz.*

Albert Granger. Über ein Cadmiumarsenid[5]). — Leitet man über erhitztes Cd Arsendämpfe unter Verwendung eines H-Stromes oder eines anderen indifferenten Gases, so entsteht das Cadmiumarsenid, Cd_3As_2. Bei niedrigerer Temperatur verläuft die Rk. langsam, rasch bei Rotglut. Erhitzt man auf helle Rotglut, so verdampft das gebildete Arsenid und scheidet sich an den kalten Stellen des App. wieder ab. Glänzende, rötliche Kristalle, Oktaëder kombiniert mit Würfel, $D.^{15}$ 6,211, l. auch

---

[1]) Chemikerzeit. 28, 1209. — [2]) Compt. rend. 138, 854—856. — [3]) Amer. Chem. J. 31, 220—228. — [4]) Proc. Amer. Acad. 17, 29 (1882). — [5]) Compt. rend. 138, 574—575; Bull. soc. chim. [3] 31, 568—570.

in verd. HNO_3, wird von Chlor, Brom, Chlorierungs- und Oxydationsmitteln, wie Königswasser, angegriffen. *Dz.*

A. Sachs. Die Kristallform des Indiums und seine Stellung im periodischen System[1]). — Da das *Indium* gewisse Ähnlichkeiten mit Zn zeigt und in einigen Zinkblenden vorkommt, hielt man es früher für 2wertig. Später schloß man aus der spez. Wärme, daß es 3wertig ist und der Gruppe des Al angehört. Vf. hat die bisher unbekannte Kristallform an elektrolytisch dargestellten Aggregaten von Indiummetallkristallen festgestellt. Die Kristalle wurden als Oktaëder erkannt und somit wurde, da Al die gleiche Kristallform zeigt, auch kristallographisch erwiesen, daß das Indium in die Al-Gruppe gehört. *Dz.*

A. Thiel. Studien über das Indium[2]). [I. Vorläufige Mitteilung.] — Die Mitteilung von Renz[3]) veranlaßt den Vf., einige Resultate einer von ihm ausgeführten Arbeit über *Indium* schon jetzt bekannt zu geben. $D._4^{13}$ des Indiums = 7,12, Smp. 144° beim kristallisierten Metall. Durch Analyse des Trichlorids wurde das Atomgew. 115,08 $\pm$ 0,03 erhalten. Dargestellt wurden: *Oxyd* in chlorfarbigen, stark glänzenden Kristallen; In_2S_3 als scharlachrotes, metallisch glänzendes Pulver; In_2S, schwarzbraunes Pulver, flüchtig; *Fluorid*, $InF_3 . 3H_2O$, stark glänzende, stark doppeltbrechende Kristalle; *Oxychlorid*, InOCl, weißes, schwerl. Pulver; *Monobromid*, InBr, und *Dibromid*, $InBr_2$, analog den Chloriden. *Dz.*

A. Thiel. Studien über das Indium. (II. Vorläufige Mitteilung.) Bemerkungen zum Atomgewicht und Elektrochemisches[4]). — Versuche mit aus chlorfreiem Brom dargestelltem *Indiumtribromid* ergaben, daß der früher berechnete Wert für das Atomgew. von weniger als 114 zu niedrig ist und 114,81 $\pm$ 0,07 beträgt. Aus der elektrolytischen Leitfähigkeit geht hervor, daß Indiumsalzlsgg., z. B. Chlorid, sehr weitgehend hydrolytisch gespalten sind. Die Lösungstension des Metalles beträgt nach den Potentialmessungen an Indium in Chloridlsgg. 10^2 bzw. 10^3 atm., wenn die Konz. der $In^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in der mol.-normalen Lsg. zu 5 bzw. 50 Proz. angenommen wird. In der elektrochemischen Spannungsreihe kommt ihm daher der Platz zwischen Eisen und Blei zu. Indium läßt sich quantitativ auf mit einem Silberüberzug versehene Platinkathoden niederschlagen. Die Verwandtschaft mit dem Al äußert sich auch physiologisch in der Ähnlichkeit des Geschmacks der Salzlsgg. *Dz.*

A. Thiel. Studien über das Indium. I. Abhandlung[5]). — Als Rohmaterial diente zuerst Fällkupfer mit 0,13 Proz. In, später der Bleirauch der Clausthaler Hütte mit 0,2 Proz.; der größte Teil des verwendeten Metalls wurde von de Haën bezogen. Bei der Reduktion des Oxyds mittels H tritt eine Blaufärbung der Flamme des entweichenden H auf, die nicht auf Indiumwasserstoff, aber vielleicht auf Oxydul zurückzuführen ist. Die Reinigung geschieht zunächst elektrolytisch, Fe wird dann noch durch die verschiedene Löslichkeit der Sulfide getrennt. Die Atomgewichtsbestimmungen wurden nach mehreren Methoden durchgeführt: 1. Das Metall wurde im Pt-Tiegel in HNO_3 gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft, mit dem Bunsenbrenner und endlich im Wider-

---

[1]) Zeitschr. f. Kristall. **38**, 495—496. — [2]) Ber. **37**, 175—176. — [3]) Daselbst **36**, 1847, 4394; JB. f. 1903, S. 653. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 119—120. — [5]) Daselbst **40**, 280—336; Habilitationsschrift, Münster 1904.

standsofen erhitzt. Wegen Flüchtigkeit des gelbbraunen Indiumoxyds trat keine Gewichtskonstanz ein. Bei 800 bis 850° ist die Flüchtigkeit noch gering. Die berechneten Atomgeww. schwankten zwischen 113,42 bis 115,6. 2. Die Synthese von Halogenverbb. führte nicht zum Ziele, weder die Darst. von Dichlorid, noch die des Trichlorids und Jodids. 3. Zum Ziele führte die Analyse von Halogenverbb. Die Fällung erfolgte mit einem sehr kleinen berechneten Überschuß von $AgNO_3$-Lsg. Behufs Darst. des Trichlorids wurde das Metall durch Erhitzen im HCl-Strome in Dichlorid übergeführt, dieses sublimiert und bei 300 bis 350° im Chlorstrom erhitzt. Aus 4 einwandfreien Bestimmungen ergab sich das Atomgew. zu 115,05 $\pm$ 0,02. Das durch Gaswägungen bestimmte Volumgew. für $InCl_3$ beträgt 4. Mit Tribromid ergab sich für das Atomgew. der weniger sichere Wert 114,81 $\pm$ 0,07. — Vf. gibt ferner *neue Beiträge zur Kenntnis des Indiums und seiner Verbb.* Das Metall kristallisiert regulär, der Metallschwamm läßt sich durch Fingerdruck formen, zu Draht ausziehen, hat $D.^{13}_{4}$ 7,12, Smp. 155° $\pm$ 1; bei 1450° findet noch keine merkliche Verdampfung statt. *Indiumoxydhydrat*, $In(OH)_3$, bildet leicht kolloidale Lsgg. mit NH_3 und $NH(CH_3)_2$. Das Oxyd ist merklich flüchtig, und zwar das frisch dargestellte leichter als das ältere. Reines Oxyd ist hellgelb mit einem Stich ins Grüne (erinnert an Cl), l. in verd. w. H_2SO_4. In H_2S erhitzt, geht es in scharlachrotes Sulfid über. Beim Schmelzen von In mit S bei 500° unter Luftabschluß entsteht eine jodähnliche Masse. Im H-Strom erhitzt, wird das Sulfid schwarz, gibt schwarzes und braunes Sublimat und hinterläßt metallisches In im Rückstand. Das Sublimat dürfte *Indiumsulfür*, In_2S, enthalten. Weitere Angaben werden bezüglich der Halogenverbb. gemacht; Leitfähigkeit, elektromotorisches Verhalten, Elektrolyse und quantitative Bestimmung des In werden besprochen. Letztere läßt sich durch Elektrolyse bei einer Badspannung von 7 Volt und der Verwendung schwach schwefelsaurer Sulfatlsg. ausführen. *Dz.*

L. M. Dennis und W. C. Geer. Das Atomgewicht des Indiums. (Vorläufige Mitteilung[1]). — Das im käuflichen metallischen Indium enthaltene Eisen kann durch Zusatz von KCNS zu der schwach sauren Chloridlsg. und Ausäthern des Ferrisulfocyanids entfernt werden. Man kann auch die eingedampfte Chloridlsg. in absolutem A. aufnehmen und mit Pyridin fällen; der Niederschlag ist eisenfrei. Eine wäss. Lsg. von Hydroxylamin fällt gelatinöses Indiumhydroxyd bei Abwesenheit von Hydroxylaminchlorhydrat. Gelbes *Indiumoxyd* wird von trockenem NH_3 zwischen 200 und 300° reduziert. Wasserfreies *Indiumchlorid* gibt beim Verdampfen im trockenen NH_3-Strom ein weißes, kristallinisches, flüchtiges Additionsprod. *Metallisches Indium* läßt sich elektrolytisch bei Ggw. von Pyridin, Hydroxylamin oder Ameisensäure aus den Lsgg. des Chlorids oder Nitrats leicht fällen. Die besten Resultate erhält man bei folgender Arbeitsweise: Man löst gelbes Indiumoxyd in 6 n-H_2SO_4 (ohne Säureüberschuß), setzt 25 ccm Ameisensäure (D. 1,2), 5 ccm NH_3 (D. 0,908) zu, verd. auf 200 ccm und elektrolysiert mit 9 bis 12 Amp. Die Abscheidung erwies sich unter dem Mikroskop als glänzend, kompakt und mikrokristallinisch. — Bei Ggw. von NH_4NO_3 kristallisiert *Indiumnitrat* aus wäss. Lsg. als weißes Doppelnitrat aus. *Dz.*

---

[1]) Ber. 37, 961—962.

Carl Renz. Über Indium [1]). — Die von Dennis und Geer (vorstehendes Referat) angegebenen Reinigungsmethoden sind vom Vf. teilweise schon früher angegeben worden. Das *Indiumchlorid-Tripyridin*, $InCl_3 . 3C_5H_5N$, ist ziemlich schwer l. in A., fast unl. in Ä., Smp. 253°. *Indiumhydroxyd* ist bei Ggw. von etwas Chlorhydrat in Äthylamin unl.; dies kann zur Trennung von Al benutzt werden. In NH_3 scheint das Hydroxyd in geringem Grade l. zu sein. Die früher [2]) erwähnte dritte Modifikation desselben ist zu streichen. *Indiumoxyd* kann durch Erhitzen in einer Indiumschale zur Weißglut, ohne zu schmelzen, sublimiert werden. Nach der mikroskopischen Untersuchung dürften in dem bläulichen bis grauweißen Sublimat zwei verschieden kristallisierende Indiumoxydverbb. vorliegen. Man hat 2 Modifikationen des Oxyds zu unterscheiden: 1. Gelbes, amorphes Indiumoxyd, l. in Säuren; 2. kristallisiertes Indiumoxyd, unl. in Säuren. — Metallisches In verbindet sich mit Se und Te; beim Erhitzen von molekularen Mengen entstehen schwarze, spröde, metallisch glänzende Massen. *Dz.*

Blei.

A. H. Imbert, Grand Montrouge. Verfahren zur Gewinnung von Zink, Blei und anderen zu Schwefel geringere Verwandtschaft als Kupfer besitzenden Metallen aus deren Sulfiden. [D. R.-P. Nr. 154695] [3]). — Aus *Bleiglanz* kann man durch metallisches Fe bei hoher Temperatur metallisches Blei gewinnen, indem der S des Bleiglanzes sich mit dem Fe zu FeS verbindet, ein Verfahren, welches auch für andere Sulfide, z. B. ZnS, Sb_2S_3 usw., unter dem Namen „Niederschlagsarbeit" bekannt ist. Die Zers. des PbS durch Niederschlagsarbeit mittels Fe geht aber nur bei hoher Temperatur vor sich und auch dann noch nicht vollständig, weil sich stets ein Teil des PbS mit dem bei der Zersetzung entstandenen FeS zu sog. Bleistein verbindet, so daß die Ausarbeitung des Pb aus dem Bleistein besondere Nacharbeiten nötig macht, weshalb die Niederschlagsarbeit durch andere Verfahren verdrängt ist. Der Gegenstand der Erfindung beruht nun auf dem Ersatz des metallischen Fe durch Cu. Infolge der größeren Verwandtschaft des S zum Cu als zum Fe ist bei der nunmehr mit Cu ausgeführten Niederschlagsarbeit nicht so hohe Temperatur nötig. Ferner ist die Entschwefelung eine vollständige, und da das entstehende CuS mit dem PbS, ZnS usw. keine Doppelverbb. wie FeS eingeht, so sind Nacharbeiten nicht erforderlich. *Bsch.*

S. Ganelin, Berlin. Verfahren zur Abscheidung oder Trennung von Metallen, insonderheit Blei, Silber und Zink, aus Salzschmelzen, in welche diese Metalle in Form ihrer Oxyde eingeführt wurden. [D. R.-P. Nr. 153946] [4]). — Die nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 124846 [5]) erhältlichen Salzschmelzen besitzen die Eigenschaft, daß die darin gelösten Metalle als solche durch Elektrolyse oder durch metallisches Zn bzw. Pb abgeschieden werden können. Man kann die Schmelze ohne vorherige Trennung oder auch nach Trennung derselben von unl. Bestandtln., wie Silikaten, Gangart usw., elektrolysieren, wobei die Metalle sich nach-

[1]) Ber. 37, 2110—2112. — [2]) Ber. 36, 1849; JB. f. 1903, S. 653. — [3]) Patentbl. 25, 1611. — [4]) Daselbst, S. 1550. — [5]) Daselbst 22, 1554.

einander, also z. B. Ag, Pb, Zn, an der Kathode ausscheiden, während O zur Anode geht. Es ist hier zu bemerken, daß das auszuscheidende Metall nicht basischer sein darf als das Oxyd des Metalles, dessen Salz zur Auflösung des betreffenden Oxydes angewandt wurde. Zur Abscheidung der Metalle als solche, besonders von Pb und Ag, aus der Schmelze durch Ausfällen mittels eines anderen geeigneten Metalls, z. B. Zn oder Pb, fügt man z. B. eine etwas mehr als die theoretisch berechnete Menge Zn gemäß der Gleichung $Ag_2O + PbO + 2\,Zn = 2\,ZnO + Pb + 2\,Ag$ zu der Metallschmelze hinzu. Die Metalle scheiden sich aus, während Zn in ZnO übergeht. *Bsch.*

Kurt Pietrusky. Das Bettsche elektrolytische Verfahren zum Reinigen von Blei [1]). — Das Bettsche Verfahren ist namentlich geeignet, das *Blei* von Bi ganz zu befreien und den Gehalt an den anderen häufigen Verunreinigungen bis auf ein Minimum herabzusetzen, wie die angeführten Belege zeigen. Das Rohblei wird als Anode, als Kathode bleiplattierte paraffinierte Eisenplatten verwendet, als Elektrolyt dient eine Lsg., die erhalten wird durch Behandlung von 35%iger HF zunächst mit Quarz und dann mit Bleiweiß und Abfiltrieren des ausgeschiedenen $PbSO_4$ und PbF_2. Ein Zusatz von Leim befördert das Absetzen des Bleis an der Kathode als fest haftender, dichter Überzug. Nach diesem Verfahren werden pro Tag mit 4000 Amp. 750 Pfd. raffiniertes Pb gewonnen. *Ltm.*

A. Hollard und L. Bertiaux. Handelsblei (Verunreinigungen: Kupfer, Nickel, Zink, Eisen, Arsen, Antimon, Silber, Schwefel, Wismut, Zinn [2]). — Zur Bestimmung von Cu, Ni, Zn und Eisen im *Blei* wird zunächst aus der salpetersauren Lsg. des Metalles durch Elektrolyse das Pb an der Anode als PbO_2 mit wenig Ag, Bi und Sb niedergeschlagen, wodurch die Lsg. ganz oder fast frei von Pb wird. Von der Kathode wird etwa niedergeschlagenes Metall gelöst und die mit H_2SO_4 abgerauchte, dann verd. und mit etwas HNO_3 versetzte Lsg. zur Bestimmung des Cu event. zweimal elektrolysiert. Zn und Ni werden event. nach Fällung des Fe als $Fe(OH)_3$ und titrimetrischer Bestimmung desselben zusammen ebenfalls elektrolytisch bestimmt. As wird direkt aus einer Probe des Pb durch Dest. mit H_2SO_4 und HCl als $AsCl_3$ entfernt und dann volumetrisch in der Vorlage bestimmt. Der Destillationsrückstand wird mit $ZnCl_2$ im HCl-Strom dest. und Sb im Destillat als Sb_2S_3 gefällt, dieses in NaHS und KCN wieder gelöst und elektrolytisch bestimmt. Ag wird in der HNO_3-Lsg. einer Probe des Metalles durch einige Tropfen HCl als AgCl gefällt, welches mit heißem W. gewaschen, in KCN gelöst, elektrolytisch (mit 0,1 Amp.) niedergeschlagen, in verd. HNO_3 gelöst und nach Volhard volumetrisch bestimmt wird. S wird durch Abrauchen einer Probe mit HNO_3 und HCl zu H_2SO_4 oxydiert und als $BaSO_4$ gewogen. Bi wird aus einer neuen Probe als basisches Nitrat durch Lösen des Metalles in HNO_3, mehrmaliges Eindampfen und nicht ganz vollkommenes Auswaschen mit einer Lsg. von NH_4NO_3 von der Hauptmenge des Pb getrennt; der Niederschlag (enthaltend Bi, Sn, As, Sb und wenig Pb) wird in HCl gelöst, die Lsg. mit

---

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 32—33; Ref. Chem. Centr. 75, I, 842. —
[2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1124—1128.

H_2S gefällt, As_2S_3 mit $(NH_4)_2CO_3$, dann SnS_2 und Sb_2S_3 mit gelbem Schwefelammonium ausgezogen. PbS und Bi_2S_3 werden in Sulfate übergeführt und in der Lsg. Bi elektrolytisch bestimmt. Aus der Schwefelammoniumlsg. werden Sb_2S_3 und SnS_2 mit HCl gefällt, in NaHS und KCN gelöst, durch Elektrolyse (0,1 Amp.) Sb niedergeschlagen. Durch HCl wird aus der Lsg. wieder Schwefelzinn gefällt und Sn nach Überführung durch $KClO_3$ in $SnCl_4$ unter Zusatz von Ammoniumoxalat elektrolytisch bei einer Temperatur von 40 bis 60° bestimmt. *Ltm.*

Nissenson. Bestimmung des Bleis, Silbers, Kupfers, Zinks und Antimons[1]. — Vf. stellt das Thema sogleich zur Diskussion, um eine Einigung in den einschlägigen Analysenmethoden für obige Metalle anzubahnen; nur eine Methode zur Bestimmung von Sb in den Fällen, wo die elektrolytische Bestimmung nicht ausführbar, z. B. in einem Laboratorium, das für Elektrolyse nicht eingerichtet ist, gibt er an. Die Frage nach einheitlichen Methoden zur Bestimmung von Pb, Ag, Cu, Sb und Zn wird der Internationalen Analysen-Kommission überwiesen. Vf. schlägt zur Bestimmung von Antimon, z. B. im *Hartblei*, folgendes Verfahren vor: 1 g der feingepulverten Legierung wird durch Kochen in einer Lsg. von Br in konz. HCl gelöst, die Lsg. mit Na_2SO_3 red. und mit bromsaurem Kali titriert; als Indicator wird Indigo angewandt. Kleine Mengen von Cu und Fe beeinflussen das Resultat nicht. Dauer der Bestimmung etwa $^1/_2$ Std. Bei Erzen löst man das Schwefelantimon in konz. HCl und titriert direkt. Die Methode soll sehr gute Resultate geben. *Bsch.*

E. Monti. Über die volumetrische Bestimmung von Blei, welches aus seinen Erzen und Legierungen in Form von Bleichlorid abgeschieden ist[2]. — Die zahlreichen Methoden, welche für die volumetrische Bestimmung des *Bleichlorids* in Vorschlag gebracht sind, haben alle keine große Verwendung gefunden, weil sich bei ihnen Fehler ergeben infolge der nicht völligen Unlöslichkeit des Bleichromats, Phosphats und Jodids in den Lösungsmitteln, in denen die Niederschläge gefällt wurden, und infolge der Schwierigkeit, die Säuren und Salze von den Niederschlägen zu trennen, durch welche diese Löslichkeit bedingt ist. Vf. schlägt folgende Methode vor: In 400 ccm H_2O wird in der Siedehitze 1,3426 g $PbCl_2$, kristallisiert und trocken, aufgelöst, 2 g Natriumacetat und 5 ccm Eisessig hinzugefügt und das Ganze auf $^1/_2$ l bei 15° aufgefüllt. Diese Lsg. enthält pro ccm 2 mg Pb. Ferner löst man 9,37 g K_2CrO_4 in 1 l H_2O und bereitet noch eine dritte Lsg., indem man 14,88 g Natriumhyposulfit in 1 l H_2O löst. Außerdem hat man eine 10%ige KJ-Lsg. und eine filtrierte Stärkekleisterlösung nötig. Vf. stellt die Lsg. von K_2CrO_4 so ein, daß 1 ccm genau 5 ccm der Bleilsg. niederschlägt und die Hyposulfitlsg. so, daß 5 ccm der besagten Lsg. das J entfärben, welches durch 1 ccm der Chromatlsg. in Freiheit gesetzt wird, welche soeben mit Hilfe der Lsg. von $PbCl_2$ eingestellt war, d. h. so, daß jeder ccm der Hyposulfitlsg. genau 1 ccm der $PbCl_2$-Lsg. oder 2 mg Pb entspricht. Nun wird eine Substanzmenge *B* der zu analysierenden Substanz, die nicht mehr als 1 g Pb enthalten darf, gewogen und in 50 ccm HCl (spez. Gew. 1,18) bei etwa 60° digeriert, bis die Gasentw. aufhört; dann wird auf dem Wasserbade die überschüssige HCl verdampft, der trockene

[1] Ber. V. Kongr. angew. Chem. I, 271—272. — [2] Daselbst, S. 565—568.

Rückstand mit 50 ccm A.-Ä. (4 Tle. A. 96 %ig + 1 Tl. Ä. wasserfrei) aufgenommen, wodurch die Chlorüre mit Ausnahme von $PbCl_2$ gelöst werden. Der Rückstand wird auf einem Filter abfiltriert und gut mit A.-Ä.-Gemisch nachgewaschen, darauf bei gelinder Wärme getrocknet und mit kochendem H_2O das $PbCl_2$ herausgelöst, während Gangart, SiO_2, AgCl, Hg_2Cl_2 und die Oxyde von Bi, Sb und Sn ungelöst bleiben. Man filtriert die Lsg. ab und wäscht gut nach. Zum kalten Filtrat fügt man 2 g Natriumacetat, 5 ccm Eisessig und 100 ccm titrierter Chromatlsg.; dann füllt man auf 500 ccm auf. Man läßt absitzen und hebt mit einer Pipette 100 ccm der klaren Fl. ab, in welcher das Chromat, welches nicht niedergeschlagen ist, bestimmt wird, und zwar mit einer titrierten Hyposulfitlsg., nachdem eine genügende Menge Stärkekleister-Lsg. und 5 ccm der KJ-Lsg. zugefügt waren. Ist X die gesuchte Bleimenge in Prozz. der zu analysierenden Substanz, B das Gewicht der Analysensubstanz in Grammen und A die Zahl der verbrauchten ccm Hyposulfitlsg., so hat man $X = \frac{100 - A}{B}$. *Bsch.*

Guido Cervi. Über die volumetrische Bestimmung von Blei[1]). — Vf. nimmt die Bestimmung von *Blei* so vor, daß er zunächst aus der Lsg. desselben freie HNO_3 durch NH_3 möglichst entfernt, dann dieselbe mit CH_3COOH ansäuert, nach Zusatz von 2 g $NaOCOCH_3$ bis fast zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuß einer $K_2Cr_2O_7$-Lsg. fällt, die im l 7,117 g reines H_2SO_4-freies $K_2Cr_2O_7$ enthält, von der also 1 ccm 0,01 g Pb entspricht. Die gefällte Lsg. bringt er auf 250 ccm, entnimmt einen aliquoten Teil (100 ccm) des Filtrates und bestimmt den Überschuß des $K_2Cr_2O_7$ nach Zusatz von 10 ccm einer 20 %igen KJ-Lsg. und 10 ccm H_2SO_4, D. 1,4, mit einer $Na_2S_2O_3$-Lsg., die 36 g dieses Salzes im l enthält, unter schließlichem Zusatz von 3 bis 5 ccm Stärkelsg. Zur Titerstellung der $Na_2S_2O_3$-Lsg. benutzt man 20 ccm der $K_2Cr_2O_7$-Lsg. nach Verdünnung mit 90 bis 100 ccm H_2O, die man ebenso behandelt wie bei der Pb-Bestimmung. Die Berechnung der Analyse auf g Pb geschieht, wenn mit a die Anzahl ccm der $K_2Cr_2O_7$-Lsg., mit b die der $Na_2S_2O_3$-Lsg., mit k die der $K_2Cr_2O_7$-Lsg., die 1 ccm $Na_2S_2O_3$-Lsg. entsprechen, bezeichnet werden, nach der Formel $0{,}01 . (a - 2{,}5 . b . k)$. *Ltm.*

Eric John Ericson. Eine neue volumetrische Methode zur Bestimmung von Blei[2]). — Vf. hat die Methode von Walters und Affelder[3]), welche etwas zu niedrige Resultate gibt, in folgender Weise modifiziert: Eine Probe des Messings oder der Bronze wird zunächst wie üblich von Zinn befreit, das saure Filtrat wird ammoniakalisch gemacht und in der Siedehitze mit $(NH_4)_2S_2O_8$ oxydiert, wobei PbO_2 ausfällt; dieses wird filtriert und erst mit NH_3, dann mit heißem W. gewaschen. PbO_2 samt Filter wird dann mit einer verd. H_2O_2-Lsg. von bekanntem Gehalt und HNO_3 in der Kälte behandelt und das überschüssige H_2O_2 mit titrierter $KMnO_4$-Lsg. bestimmt. Am besten ist es, den Titer der Lsgg. direkt auf Blei zu stellen, oder wenn derselbe auf Eisen gestellt ist, nicht den theoretischen Faktor 1,851, sondern 1,92 anzuwenden, da sonst zu niedrige Resultate gefunden werden.

---

[1]) L'Industria chimica 6, 289—290; Ref. Chem. Centr. 75, II, 1343. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1135—1139. — [3]) Daselbst 25, 632; JB. f. 1903, S. 670.

Kleine Mengen Eisen, die natürlich mit in den PbO_2-Niederschlag gelangen, schaden nichts, Chloride und Sulfate, ebenso Mn dürfen nicht zugegen sein. Cu wird aus dem mit H_2SO_4 angesäuerten Filtrat entweder mit $Na_2S_2O_3$ als Cu_2S gefällt, dieses wieder in HNO_3 gelöst und elektrolytisch niedergeschlagen oder nach der Parrschen Methode[1]) volumetrisch bestimmt. In dem mit HCl versetzten und vom ausgeschiedenen Schwefel befreiten Filtrat kann Zn mit $K_4Fe(CN)_6$ unter Anwendung von Uranylnitrat als Indicator titriert werden. *Ltm.*

J. A. Muller. Über die Bestimmung des Bleis und des Antimons als Sulfide[2]). — Um die Bestimmung von *Blei* und *Antimon* als PbS und Sb_2S_3 zu einer genauen zu gestalten, wäscht Vf. die Sulfide auf einem gewogenen und vorher gleichermaßen gewaschenen und getrockneten Filter mit H_2S-haltigem W., 95%igem A., einem Gemenge gleicher Teile 95%igem A., Ä. und CS_2, endlich absolutem Ä., trocknet längere Zeit im Vakuum und wägt. Die angeführten Beleganalysen schwanken von 100,2 bis 99,7 Proz. für Pb und von 100,6 bis 99,8 Proz. für Sb. *Ltm.*

J. A. Muller. Über die vollständige Analyse der Bleimineralien[3]). — Das Mineral wird mit ganz wenig HNO_3 (D. = 1,33) behandelt, mit W. verdünnt, filtriert. Der Niederschlag enthält SiO_2, Silikate und die Hauptmenge des $BaSO_4$. Das Filtrat wird mit Natriumacetatlösung gekocht zur Fällung von etwas Eisen, welches Trübungen mit niederreißt. Dieser Niederschlag wird in HCl gelöst und durch dasselbe Filter filtriert, dieses dann mit sd. W. gewaschen. Aus dem Filtrat vom Eisenacetatniederschlage wird durch wenig HCl AgCl gefällt. Die vereinigten Filtrate werden nach starker Verdünnung mit H_2S gefällt. Der Niederschlag wird mit gelbem Schwefelammonium, wenn Cu zugegen ist, mit Na_2S_5 heiß behandelt, der Rückstand nach dem im vorigen Referat beschriebenen Verfahren behandelt. Er enthält außer PbS noch CuS und event. wenig Ag_2S. Das Ag soll in einem gewogenen Teile (?) des Niederschlages durch Kupellation bestimmt werden (?). Cu wird nach Überführung der Bestandteile eines zweiten gewogenen Teiles des Niederschlages in Sulfate mit W. ausgezogen. Aus der Schwefelammoniumlsg. werden mit HCl As_2S_3 und Sb_2S_3 gefällt, genau wie PbS von freiem S befreit und Sb_2S_3 durch HCl (2 Vol. konz. HCl und 1 Vol. W.) aus dem Niederschlage herausgelöst, um als Sb_2S_3 bestimmt zu werden. As_2S_3 im Rückstande wird in $MgNH_4AsO_4$ übergeführt, dasselbe muß aber wieder gelöst, wieder gefällt und im Filtrat die Trennung von nur wenig Sb und As gleichermaßen wiederholt werden. Im Filtrat vom PbS wird nach bekannter Methode $Fe(OH)_3$ gefällt, welches zur Trennung von wenig $BaSO_4$ wieder gelöst und abermals gefällt werden muß. Zn wird als ZnS und Cu als Oxalat gefällt. Im Filtrat endlich wird durch Eindampfen noch etwas $BaSO_4$ abgesondert. *Ltm.*

G. Giusti. Beitrag zum Nachweis von Blei in irdenem, glasiertem Geschirr[4]). — Vf. fand, daß bei Zubereitung auch der verschiedensten Nahrungsmittel vegetabilischen sowohl als animalischen Ursprunges in irdenen Gefäßen mit *bleihaltiger Glasur* stets, auch nach langem Ge-

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 22, 685 (1900); 24, 580 (1902). — [2]) Bull. soc. chim. [3] 31, 1300—1303. — [3]) Daselbst, S. 1303—1306. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. 37, 476—483; Ref. Chem. Centr. 75, II, 852.

brauche der betreffenden Gefäße, Blei von den Nahrungsmitteln aufgenommen wird. Es sollte daher die Anwendung von bleihaltigen irdenen Gefäßen zu Küchengeräten gesetzlich verboten werden. Vf. hat schon früher [1]) durch Versuche nachgewiesen, daß die Untersuchung der Nahrungsmittel stets in Platintiegeln vorgenommen werden muß, da sämtliche von ihm angewendeten Porzellangefäße Blei enthielten. *Ltm.*

Otto Sackur. Zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen. I. Das chemische Gleichgewicht zwischen Blei und Zinn bei Gegenwart ihrer Salzlösungen [2]). — Die Untersuchung wurde zur Klärung einiger Fragen über die Schädlichkeit von *Blei-Zinnlegierungen* in Geräten, die mit Nahrungsmitteln in Berührung kommen, angestellt. Bei der Prüfung, ob sich leichter Zinn oder Blei aus solchen Legierungen löst, stellte sich heraus, daß aus Acetatlsgg. das Blei fast völlig durch Zinn verdrängt wird, während in Chloridlsgg. von beiden Seiten ein Gleichgewicht erreicht wird, bei dem das Verhältnis Sn : Pb in der Lsg. zwischen 3 und 4 liegt. Aus salpetersauren Lsgg. wird das Zinn fast völlig durch Blei verdrängt. Das ausgefällte Zinn red. die Salpetersäure zu Hydroxylamin. Diese Unterschiede erklären sich durch die großen Unterschiede der Komplexität. Zinn ist in essigsaurer und salzsaurer Lsg. stärker komplex. In salpetersaurer Lsg. sind die Lsgg. beider Metalle wahrscheinlich nahezu normal dissoziiert. Nach der EMK der Metalle in diesen Lsgg. müßte beim Gleichgewicht mit den Metallen das Verhältnis der Bleiionen zu den Zinnionen 17 : 1 sein. *Bdl.*

Otto Sackur. Zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen. II. Mitteilung. Die Konstitution der Blei-Zinnlegierungen [3]). — Es sollte die Frage entschieden werden, ob *Zinn* und *Blei* sich aus den gemeinsamen Schmelzen getrennt ausscheiden oder in Form von Verbb. oder festen Lsgg. Da der Unterschied der Potentiale beider Metalle nur 0,037 Volt beträgt, war wenig Aussicht vorhanden, durch Messung des Potentials der Legierungen die Frage zu entscheiden. Empfindlicher als das Potential ist das von diesem abhängige Gleichgewicht der Legierungen oder reinen Metalle mit einer gemischten Lsg. bzw. die Zus. der Lsg. beim Gleichgewicht mit der Legierung. Nach dem Ergebnis vorstehender Untersuchung schien es am besten, das Verhalten der Legierungen verschiedener Zus. beim Schütteln mit Lsgg. von Bleichlorid, Zinnchlorür und Salzsäure zu untersuchen. Es ergab sich, daß durch Legierungen mit 9,3 bis 53,2 Proz. Pb aus Zinnchlorürlsgg. ebensoviel Zinn verdrängt wurde wie durch reines Blei und aus Legierungen mit 3,2 bis 89,8 Proz. Sn aus Bleichloridlsgg. ebensoviel Blei wie durch reines Zinn. Dagegen wurde durch Legierungen mit 2,8 bis etwa 10 Proz. Blei weniger Zinn aus der Lsg. abgeschieden als durch reines Blei. Der Vf. schließt hieraus, daß Zinn und Blei begrenzt mischbar sind und daß Zinn im festen Blei weniger l. sei als Blei im Zinn. (Wenn die Lösungsspannung des Bleis durch viel Zinn heruntergedrückt wird, muß das Blei auch die Lösungsspannung des Zinns herabdrücken und um so mehr, je mehr Blei vorhanden ist. Da kein Einfluß des Bleis

[1]) Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 352—357. — [2]) Arbb. aus dem Kais. Gesundheitsamt **20**, 512—544. Über diese und die beiden folgenden Arbb. vgl. auch Zeitschr. Elektrochem. **10**, 522—529. — [3]) Arbb. aus dem Kais. Gesundheitsamt **22**, 187—204.

auf die Lösungsspannung des Zinns vom Vf. konstatiert wurde, ist auch der umgekehrte Einfluß unwahrscheinlich, und die abweichenden Beobachtungen sind auf Deckschichten oder andere Einflüsse zurückzuführen. Dem Referenten ist es nach den Versuchsergebnissen wahrscheinlich, daß Blei und Zinn sich im reinen Zustande aus den gemeinsamen Schmelzen ausscheiden. Ref.) *Bdl.*

Otto Sackur. Zur Kenntnis der Blei-Zinnlegierungen. III. Mitteilung. Die Angreifbarkeit der Blei-Zinnlegierungen durch verdünnte Säuren [1]). — Die Geschwindigkeit, mit der *Blei* von Säuren in Ggw. von freiem Sauerstoff angegriffen wird, ist von der Stärke und Konz. der Säure fast unabhängig und nur von der Konz. des gelösten Sauerstoffs und der Rührgeschwindigkeit abhängig. Daraus ergibt sich, daß der eigentliche chemische Prozeß momentan verläuft und nur die Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs den Zeitverbrauch bedingt. Zinn wird von verd. Säuren fast gar nicht, von konz. stärker als Blei angegriffen. Aus Zinn-Bleilegierungen wird durch konz. Säuren mehr Zinn, durch verd. Säuren mehr Blei gelöst, ein Umstand, der praktisch von Bedeutung ist und die Unrichtigkeit älterer, auf Versuchen mit konz. Säuren beruhender Angaben über die angebliche Unschädlichkeit gewisser *Blei-Zinnlegierungen* zeigt. Blei wird durch verd. Säuren primär reichlicher gelöst und sekundär durch das Zinn zum Teil ausgeschieden. Je höher der Bleigehalt der Legierung ist, um so mehr Blei geht in Lsg. Kupferzusatz und Temperaturerhöhung vermehren die Angreifbarkeit nicht wesentlich. *Bdl.*

H. Pécheux. Über die Blei-Aluminiumlegierungen [2]). — Vf. hat gefunden, daß nach dem Abkühlen eines Schmelzflusses, der auf 100 Tle. weniger als 90 Tle. Al (das übrige aber Pb) enthält, sich drei Schichten gebildet haben: die unterste enthält reines Pb, die oberste reines Al, die mittlere eine Legierung von Al und Pb, deren Gehalt an Al zwischen 90 und 97 Proz. schwankt. Nimmt man von vornherein über 90 Proz. Al, so bildet sich nur eine Legierung. Vf. hat mehrere dargestellt, deren DD. ungefähr proportional dem Gehalt an Pb wachsen. Der Smp. des Al wird durch wachsende Mengen Blei herabgedrückt (untersucht bis zu einem Gehalt von 7 Proz. an Pb). Obgleich das zu den Versuchen verwendete Al 2 Proz. Fe enthielt, konnten in den Legierungen nur Spuren desselben nachgewiesen werden, es wird also ausgeschieden. Beim Wiederschmelzen reichern sich die Legierungen an Pb an. Dieselben besitzen eine dem Al ähnliche Farbe, haben aber geringeren Klang, lassen sich gut hämmern, leicht mit dem Stichel bearbeiten, sind weniger hart als Al, biegen sich deshalb leichter als dieses; der Bruch ist silberweiß und grobkörnig. *Ltm.*

E. Polte, Sudenburg-Magdeburg. Verfahren zur Herstellung von massiven Körpern aus Wolfram und Blei. [D. R.-P. Nr. 149440] [3]). — *Wolfram* und *Blei* werden in zerkleinertem, gekörntem oder pulverigem Zustande durch Stampfen, Walzen, Mahlen auf Kollergängen und Kugelmühlen oder sonstige Vorrichtungen miteinander vermischt und nachher kalt oder warm durch Pressen in die gewünschte Form gebracht. *Bsch.*

---

[1]) Arbb. aus dem Kais. Gesundheitsamt 22, 205—234. — [2]) Compt. rend. 138, 1042—1044. — [3]) Patentbl. 25, 701.

H. Sjögren, Arlöf, Schweden. Apparat zur elektrolytischen Gewinnung der Hydroxyde von Schwermetallen. [D. R.-P. Nr. 152227][1]). — Der zur Ausübung der Elektrolyse bestimmte Behälter ist durch halbe, von unten bis zur Mitte reichende Zwischenwände aus isolierendem Material in enge, gleich große Zellen geteilt. Die Anoden befinden sich zwischen je zwei Wänden, die Kathoden über den Wänden. Der App. eignet sich zur Herstellung von Metallhydroxyden aus als Anoden dienenden Metallen, z. B. zur Herstellung von *Bleihydroxyd*. Wird z. B. Natriumacetat als Elektrolyt benutzt und mit Bleielektroden gearbeitet, so bildet sich Bleiacetat, das sich teilweise mit der entstehenden Lauge umsetzt und an der Anode zu Boden sinkt. Die Scheidewände verhindern, daß das gebildete Pb-Salz mit den Kathoden in Berührung kommt, so daß das Entstehen von Bleischwamm auf den Kathoden vermieden wird. *Bsch.*

A. Hollard. Einfluß der physikalischen Beschaffenheit der Anode auf die Zusammensetzung des elektrolytischen Bleiperoxyds[2]). — Bei der Elektrolyse von Bleisalzen bildet sich an einer platinierten Platinanode nicht reines *Bleisuperoxyd*, sondern dasselbe enthält höhere Bleisuperoxyde, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lsg. des Elektrolyten ist. Wird an Stelle des platinierten Platins ein mit Hilfe des Sandstrahlgebläses gerautes Platinblech als Anode verwendet, so bleibt die Menge der dem PbO_2 beigemengten höheren Oxyde auch bei den verschiedensten Konzentrationen, vorausgesetzt daß sich nicht mehr als 1 g Peroxyd ausscheidet, konstant, so daß das Verhältnis $Pb:PbO_2$ anstatt 0,866 (theoretischer Wert) den Wert 0,853 annimmt. Ein blankes Pt-Blech läßt sich nicht verwenden, weil das PbO_2 daran nicht haftet. *Ltm.*

Max Liebig jun. Über chemische und physikalische Eigenschaften einiger Bleifarben und der zu ihrer Darstellung verwendeten Rohstoffe und Hilfsrohstoffe nebst ihrer Analyse und Betriebskontrolle[3]). — Vf. bespricht zunächst die Beschaffenheit und Untersuchung der Rohstoffe: *Blei* soll weich und frei von Cu und Fe, *Koks* soll frei von Schwefel (Bildung von H_2SO_4 und folglich $PbSO_4$ beim Verbrennen zu CO_2) sein; der *Kalkstein*, die Essigsäure werden auf ihren Gehalt geprüft, der Salpeter (zur PbO- und $NaNO_2$-Darst.) auf Feuchtigkeits- und Nitratgehalt. Bei dem Kammerbleiweißverfahren sowohl als der Bleiglätte- und Nitritdarst., der Gewinnung von Bleiweiß nach dem Trommelverfahren, endlich der Mennigedarst. sind eingehende Betriebskontrollen und Prüfungen der Prodd. erforderlich. Das *Bleiweiß* soll zur Erzielung einer großen Deckkraft Bleihydroxyd enthalten, dagegen muß es frei von Acetat und Sulfat sein. Das Nitrit soll höchstens 1 Proz. Nitrat enthalten und bleifrei sein, der Gehalt der *Glätte* an metallischem Pb soll zwischen 3 Proz. (mindestens) und 10 Proz. (höchstens) liegen. Die *Akkumulatorenglätte* besonders darf kein metallisches Blei und höchstens 0,006 Proz. Cl enthalten. *Mennige* wird durch Schlämmung auf ihren Feinheitsgrad untersucht und muß namentlich für die Glasfabrikation vollkommen frei von Fälschungen sein. Zur Zündwarenfabrikation wird Orangemennige mit einem Gehalt von 28 bis 33 Proz. an PbO_2 verlangt. *Ltm.*

---

[1]) Patentbl. **25**, 1236. — [2]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 239—240; Compt. rend. **138**, 142—144. — [3]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1671—1675.

Farbwerke W. A. Hospelt, G. m. b. H., Köln-Ehrenfeld. Verfahren zur Herstellung einer weißen Anstrichfarbe. [D.R.-P. Nr. 153042][1]). — Zur Darst. derselben wird PbO in Ggw. von H_2O mit Alkalichlorid (NaCl) verrieben und die nach dem Auswaschen des Ätzalkalis erhaltene Masse mit H_2SO_4 bzw. Sulfaten behandelt. Bei diesem Verfahren werden zur Erzielung eines von $Pb(OH)_2$-freien Erzeugnisses die H_2SO_4 bzw. Sulfate in solcher Menge zugesetzt, daß schwach saure bzw. neutrale Rk. eintritt. *Bsch.*

D. Strömholm. Über basische Bleisalze[2]). — Vf. hat *basische Bleisalze* auf zwei Wegen gewonnen. Einmal hat er $Pb(OH)_2$ mit einem Alkalisalz behandelt, wobei die am höchsten basischen Salze entstehen. Hierbei ist nach der Phasenregel vorauszusehen, daß die Lsg. eine annähernd konstante Alkalinität beibehält, solange noch $Pb(OH)_2$ neben basischen Salzen vorhanden ist, daß diese dagegen sinkt, sobald nur basisches Salz als Bodenkörper verbleibt. Voraussetzung hierbei ist, daß das basische Salz unl. oder wenigstens sehr schwer l. ist. Das andere Mal hat er durch Behandlung trockener, neutraler Bleisalze mit Alkalien so lange, bis die anfangs konstante Alkalinität der Lsg. zu steigen beginnt, Salze von niedrigster Basizität gewonnen. Zur Erzielung mittlerer Salze hat er an Stelle von neutralen Bleisalzen die Salze niedrigster Basizität ebenso oder höher basische nach der ersten Methode behandelt. Die gewonnenen Verbb. sind folgende: $6\,PbO.PbCl_2.2\,H_2O$, feine, mikroskopische, weiße Nadeln, beim Erhitzen erst graubraun, dann gelb werdend; $3\,PbO.PbCl_2.{}^1/_2\,H_2O$, kleine, lichtgelbe Nadeln, die beim Erhitzen lebhafter gelb werden; $6\,PbO.PbBr_2.2\,H_2O$, mikroskopische, weiße Nadeln, beim Erhitzen gelbbraun, dann rein gelb werdend; $3\,PbO.PbBr_2.{}^3/_4\,H_2O$ (aus dem nächsten Salze dargestellt), gelbe, mikroskopische Nadeln; $PbO.PbBr_2.H_2O$ (durch $PbBr_2$ und NH_3), weiße, mikroskopische, lange Nadeln, welche beim Erhitzen schm. und dabei rotgelb, nach Erkalten beinahe weiß werden; $6\,PbO.PbJ_2.2\,H_2O$, schwach lichtgelbe, mikroskopische Nadeln, beim Erhitzen leicht Jod verlierend; $9\,PbO.2\,PbJ_2.2\,H_2O$ (im Original Druckfehler, der auch in das Referat im Chem. Centr. übergegangen ist), nach der ersten Methode dargestellt, ziemlich lebhaft gelb; $3\,PbO.PbJ_2.H_2O$, schwach lichtgelbe, mikroskopische Metallkörnchen, beim Erhitzen stark gelb; $PbO.PbJ_2.H_2O$ (aus PbJ_2 und NH_3), lichtgelbe, mikroskopische Nadeln, beim Erhitzen goldgelb; $6\,PbO.Pb(SCN)_2.2\,H_2O$ (?), gelbe Kristallkörnchen; $PbO.Pb(SCN)_2.H_2O$ (aus $Pb(SCN)_2$ durch NH_3); $3\,PbO.Pb(BrO_3)_2.2\,H_2O$, weiße, mikroskopische Kristallkörnchen, beim Erhitzen heftige Rk., Masse wird dunkel, beim Glühen gelb; $3\,PbO.Pb(JO_3)_2.2\,H_2O$, voluminöse Masse; $3\,PbO.PbSO_4.H_2O$, weiße, sehr kleine Krist., beim Erhitzen gelb, nach Erkalten wieder weiß; $PbO.PbSO_4$, weiße, sehr voluminöse Masse; $3\,PbO.PbSeO_4.H_2O$, weiße, sehr kleine Krist., beim Erhitzen schwach gelbrot; $3\,PbO.PbCrO_4.H_2O$, kleine, ockerfarbene Nadeln, beim Erhitzen braunrot; $PbO.PbCrO_4$, feurigrote, kleine Nadeln; $5\,PbO.Pb(NO_3)_2.H_2O$, mikroskopische Kristallkörner; $7\,PbO.3\,Pb(NO_3)_2.5\,H_2O$; $PbO.Pb(NO_3)_2.H_2O$. Alle 3 Nitrate lassen sich aus $Pb(NO_3)_2$ successive durch NH_3 darstellen. Die Zus. von basischen Phosphaten

[1]) Patentbl. 25, 1167. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 38, 429—455.

und Arseniaten ist nicht sicher ermittelt. $3\,PbO\,.\,4\,PbCO_3\,.\,2\,H_2O$, weißes Pulver; $7\,PbO\,.\,3\,PbC_2O_4\,.\,aq.$(?), Wassergehalt unsicher, kleine Nadeln; $3\,PbO\,.\,Pb[C_6H_2(NO_2)_3O]_2\,.\,2^1/_2\,H_2O$, kleine, gelbrote Krist. Die einfacheren Repräsentanten der basischen Salze, denen die Typen $PbO\,.\,PbAc_2$; $2\,PbO\,.\,PbAc_2$ usw. bis $6\,PbO\,.\,PbAc_2$ (die kompliziertesten faßt Vf. als sekundäre Verbb. dieser Typen auf) zugrunde liegen, denkt sich Vf. so konstituiert, daß das Radikal Pb'' zwei Salzreihen bildet; $PbAc_2$ und $Pb{<}^{OH}_{Ac}$; dieses letztere kann wieder als Anhydrid aufgefaßt werden: Ac—Pb—O—Pb—Ac oder als neutrales Salz des Komplexes $Pb_2O''(PbO\,.\,Pb'')$ usw. Ähnliches gilt von den Radikalen Pb_3O_2'' usf., in denen Pb sich PbO koordiniert, und zwar bis zu 6 Mol. PbO. Am häufigsten werden die Verbb. $PbO\,.\,PbAc_2$, $3\,PbO\,.\,PbAc_2$ und $6\,PbO\,.\,PbAc_2$ angetroffen. *Ltm.*

Leo Baekeland. Die Dissoziation des Bleinitrats [1]). — Reines trockenes *Bleinitrat* beginnt bei 205° zu dissoziieren in NO_2 und O, aber die Rk. ist reversibel. Vf. hat die Dissoziationsdrucke bei verschiedenen Temperaturen unter Anwendung eines sehr kunstvoll konstruierten App. gemessen und hat gefunden, daß diese Drucke im allgemeinen mit der Temperatur ansteigen. (Durch Anwesenheit von O und NO_2 über dem zu zersetzenden $Pb(NO_3)_2$ wird der Dissoziationsdruck bedeutend vermindert, wie ja von vornherein zu erwarten war.) Bei 357° speziell bleibt der Dissoziationsdruck lange Zeit hindurch konstant 514 mm, dann fällt er plötzlich auf 260 mm. Es wird also eine neue Phase gebildet, die einen geringeren Dissoziationsdruck besitzt. Die Analyse ergab das basische Salz $(PbO)_3\,.\,(N_2O_5)_2$. Dieses endlich geht über in ein bei 375° beständiges Salz $(PbO)_3\,.\,N_2O_5$, welches erst bei Rotglut unter Abgabe von O und NO_2 in PbO übergeht. *Ltm.*

Roberto Salvadori. Zum Studium der Bleisalze. Über das Bleicarbonat [2]). — Sowohl bei 0° als bei 40° wird aus einer $Pb(NO_3)_2$-Lsg. durch $(NH_4)_2CO_3$ das neutrale *Bleicarbonat* gefällt. $PbCO_3$ ist gegen H_2O und $^1/_{100}$-, $^1/_{20}$-, $^1/_{10}$n-Lsgg. von Na_2SO_4 und NaCl von 18, 25 und 30° beständig, bei 70° wird langsam, bei 100° schneller CO_2 abgegeben, $PbCO_3$ verwandelt sich in $2\,PbCO_3\,.\,Pb(OH)_2$, und die Lsg. reagiert ganz schwach alkalisch. $PbSO_4$ und $PbCl_2$ werden durch eine siedende Lsg. von Na_2CO_3 auch vollkommen in dieses basische Carbonat verwandelt. Von einer fraktionierten Fällung von Bleisalzen durch Na_2SO_4 und $NaCO_3$ im Sinne der Finlayschen Theorie kann also nicht die Rede sein, und es muß bei Ggw. der Ionen $NaCO_3'$, CO_3'' und OH' das Salz $2\,PbCO_3\,.\,Pb(OH)_2$ als die stabilste Verb. angesehen werden, ganz gleich, welche Salze des Bleis, wenn sie auch für sich ganz unl. sind, zugegen waren. *Ltm.*

W. Thomason. Die Verflüchtigung von Bleioxyd aus Bleiglasuren in die Atmosphäre einer Porzellankapsel und ihre Wirkung auf die bleilose Glasurmasse in derselben Kapsel [3]). — Versuche des Vf. zeigten, daß unter gewissen Bedingungen PbO aus den Kapselwänden zur Ware in der Kapsel gelangt. Andererseits wandert wahrscheinlich Alkalioxyd

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 391—399. — [2]) Gazz. chim. ital. 34, I, 87—92. — [3]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 469—470.

oder Borsäure von der Ware zu den Kapselwänden. Die Ggw. von Bleidampf übt eine stabilisierende Wirkung auf bleilose Glasuren aus und verursacht die Bildung des erforderlichen Glanzes. Wird in einer Fabrik viel Blei verarbeitet, so kann man nur dann bleifreie Ware erzeugen, wenn man mit getrennten Mahlvorrichtungen und 2 Brennöfen arbeitet. *Dz.*

W. Thomason. Die Darstellung von Bleiglasuren von geringer Löslichkeit und einige bei dem Prozesse zu beobachtende Momente [1]). — Zunächst werden die Vorschriften der englischen Regierung für die Bereitung von *Bleiglasuren* besprochen, hierauf die Darst. der gebräuchlichen Fritte, des *Bleidisilikats*, angegeben. Vf. fand, daß ein trockenes Mahlen der Glasur eine bedeutende Verminderung der Löslichkeit mit sich bringt, indem es auf diese Weise gelang, Glasuren mit 55 Proz. PbO und bloß 3 bis 3,5 Proz. Löslichkeit in 0,25 %iger HCl darzustellen. Die Oberfläche der kleinen Partikel scheint hier von Einfluß auf die Löslichkeit zu sein; die trocken gemahlene Fritte hat eckige, die naß gemahlene runde Partikel. Die Löslichkeit kann auch gesteigert werden durch Rückstände von Fritte im Brennofen. $PbSO_4$ ist leichter l. als Bleidisilikat. *Dz.*

John White. Einige Bleidoppelsalze [2]). — Durch Erhitzen von *Bleiacetat* mit Jodalkyl nach Carius konnte Vf. kein Bleiacetojodid gewinnen. Eine ziemlich konz. Lsg. von 40 g $NaOCOCH_3$ in 80%igem A., die mit etwas CH_3COOH angesäuert ist, nimmt 10 bis 12 g PbJ_2 in der Hitze auf, beim Abkühlen krist. zunächst etwas $NaOCOCH_3$, dann aus der Mutterlauge im Vakuumexsiccator (um Zers. zu vermeiden) ein weißes Salz in rhombischen Platten, vermengt mit dünnen weißen Nadeln. Das erstere hat die Zus. $PbJ(OCOCH_3) + NaOCOCH_3 + \frac{1}{2} CH_3COOH$, es zers. sich an feuchter Luft, A. l. es nicht, sondern wirkt zersetzend, Bzl. l. ein wenig, es läßt sich umkristallisieren aus einer Lsg. von $NaOCOCH_3$ in A. Im Röhrchen färbt es sich bei 90° gelblich, wird dann immer dunkler und schm. zu einem gelben Sirup bei 124 bis 125°. Am Licht verändert es sich nicht. Die in Nadeln kristallisierende Verb. hat die Zus. $PbJ(OCOCH_3) + 3Na(OCOCH_3) + \frac{1}{2} CH_3COOH$. Wendet man $KOCOCH_3$ und 50- bis 60%igen A. ohne Essigsäurezusatz an, so entsteht bei gleicher Behandlung $PbJ(OCOCH_3) + K(OCOCH_3)$, weißes Salz, leicht mit Kaliumacetat verunreinigt, Smp. 208 bis 208,5° ohne Zers. Aus dessen Mutterlauge kristallisiert $KPbJ_3 . 2H_2O$. $PbJ(OCOCH_3) + NH_4(OCOCH_3)$ entsteht ebenso wie das K-Salz und scheidet sich schon aus der heißen Lsg. als unl. Verb. ab. Weiße rhombische Prismen, Smp. 166 bis 167° nach vorheriger Gelbfärbung und Abgabe von NH_3 und Essigsäure; dabei entsteht PbJ_2. Aus der Mutterlauge kristallisieren weiße, feine Nadeln, die schnell gelb werden, da sie am Licht sich dunkel färben: $Pb(NH_4)J_3 + 2H_2O$. PbJ_2 ist nur wenig l. in einer mit Essigsäure angesäuerten Lsg. von $Pb(OCOCH_3)_2$ in 93%igem A. Es bilden sich monokline Prismen: $PbJ(OCOCH_3) + Pb(OCOCH_3)_2 + \frac{1}{2} CH_3COOH$, Smp. 202 bis 205°. Durch Schütteln mit W. oder A. werden die Doppelsalze zunächst in PbJ_2, bei längerer Einw. in $PbJ(OH)$ umgewandelt. *Ltm.*

---

[1]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 470—475. — [2]) Amer. Chem. J. **31**, 1—54.

P. Lemoult. Über eine kristallisierte Verbindung von Bleiacetat mit -thiosulfat[1]). — Wenn zu einer Lsg. von $Na_2S_2O_3$ eine Lsg. von *Bleiacetat* gefügt wird, so entsteht ein Niederschlag von PbS_2O_3, der, wenn die Konz. nicht zu hoch ist, sich in Essigsäure löst. Aus dieser Lsg. scheiden sich je nach der Konz. langsam oder schneller schöne lange, weiße Nadeln ab von der Verb. $2PbS_2O_3 . Pb(OCOCH_3)_2$, wl. in kaltem W., leichter l. in heißem W. und daraus umkristallisierbar. *Ltm.*

Kupfer.

v. Gernet, Copper Limited, London. Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von oxydischen und kohlensauren Kupfererzen mittels schwefliger Säure. [D. R.-P. Nr. 151658][2]). — In einem eigens für den Zweck konstruierten App. werden die fein zerkleinerten Erze mit wässeriger SO_2 ausgelaugt, die kupfersulfithaltige Lauge abgehebert und das *Kupfer* aus derselben durch geeignete Reagenzien gefällt. *Bsch.*

G. Gin, Paris. Verfahren zur Gewinnung von Kupfer aus den bei der Behandlung von oxydierten Kupfererzen mit einer Lösung von schwefliger Säure entstandenen Lösungen. [D. R.-P. Nr. 154235][3]). — Geröstetes Kupfererz, mit SO_2-Lsg. ausgelaugt, ergibt eine gesättigte Lsg. von Cu_2SO_3 und $CuSO_3$, sowie eine gewisse Menge $FeSO_3$ und $FeSO_4$. Das $Fe_2O_3SO_2$ wandelt sich mit einem Überschuß von SO_2 um in $FeSO_4 + FeSO_3$. Die gesättigte Lsg. der Cu- und Fe-Salze wird in einem Druckkessel auf 180° erhitzt, was einem Druck von etwa 10 kg entspricht. Bei dieser Temperatur sind $FeSO_3$ und $FeSO_4$ vollkommen unlöslich und schlagen sich nieder. Das schwefligsaure Kupfer wird gespalten und scheidet $^2/_3$ seines Cu-Gehaltes in metallischem Zustande aus, während sich gleichzeitig $CuSO_4$ bildet. Die rückständige trübe Fl. wird unter ihrem eigenen Drucke in eine mit zwischen den Platten zirkulierendem Dampf geheizte Filterpresse gedrückt und bei hoher Temperatur filtriert. Man erhält so eine Lsg. von $CuSO_4$, welche cementiert oder auf kristallisiertes Sulfat verarbeitet werden kann, ferner einen Niederschlag von metallischem Cu, $FeSO_4$ und $FeSO_3$. Man wäscht diesen Niederschlag mit reinem W., das sich mit $FeSO_4$ anreichert, welch letzteres durch Kristallisation gewonnen werden kann. Das zurückbleibende schwefligsaure Salz wird alsdann an feuchter Luft oxydiert und gibt $FeSO_4$, welches man auslaugt und so schließlich reines metallisches *Kupfer* zurückbehält, welches eingeschmolzen wird. *Bsch.*

G. Westinghouse, Pittsburg. Verfahren zur Gewinnung von Rohkupfer aus schwefelhaltigen Kupfererzen und Steinen, welche wenig oder gar keine Kieselsäure enthalten. [D. R.-P. Nr. 153820][4]). — Um bei Verarbeitung kieselsäurearmer *Kupfersteine* oder Erze eine möglichst vollständige Abscheidung des Fe und der übrigen Verunreinigungen zu erzielen, werden diese nicht eigentlich verschlackt, sondern in eine leicht flüssige Verb. von niedrigem spez. Gew. übergeführt, welche sich leicht vom darunterliegenden Rohmaterial abtrennt. Sie bildet ein Gemenge von Fe_2O_3 und FeS in wechselnden Verhältnissen. Diese Verb. nimmt

[1]) Compt. rend. 139, 422—424. — [2]) Patentbl. 25, 1021. — [3]) Daselbst, S. 1550; vgl. auch JB. f. 1903, S. 665 f. — [4]) Patentbl. 25, 1549.

auch die sonst schwer aus dem Stein zu entfernenden Verunreinigungen wie P, As, Sb usw. auf. Man unterwirft den Stein oder das rohe Schwefelerz einer Oxydation, die so geleitet wird, daß S nicht, wie bisher, völlig oxydiert wird, sondern zum Teil mit dem oxydierten Fe eine Verb. eingehen kann. Dies wird erreicht, indem man durch die geschmolzene Masse (unter möglichster Vermeidung der Ggw. von SiO_2, aber in Anwesenheit basischer Verbb.) Luft hindurchleitet, bis die Masse beginnt, teigig zu werden. Man setzt zweckmäßig das Einblasen von Luft so lange fort, bis der S-Gehalt der geschmolzenen Verb. von Fe_2O_3 und FeS etwa 5 Proz. beträgt. *Bsch.*

G. Ramboldini, Miniera di Bocheggiano. Verfahren zum Rösten gemischter Schwefelerze, insbesondere von kupferarmem Schwefelkies. [D. R.-P. Nr. 153304][1]). — Das Verfahren wird in bekannter Weise so geleitet, daß nur das Sulfat des zu lösenden Metalls gebildet, hingegen das der Begleitmetalle zersetzt wird. Um die Heizgase das Röstgut möglichst gleichmäßig durchstreichen zu lassen und an SO_2 möglichst reiche Gase zu erzeugen, werden inmitten der grobkörnigen Masse senkrechte Säulen aus pulverförmiger, zweckmäßig noch angefeuchteter Masse angeordnet und Luftkanäle vorgesehen. Zur Regelung der Luftzufuhr ist unter dem Röstgut ein in der Höhe veränderlicher Wasserverschluß vorgesehen, welcher durch Dampfbildung gleichzeitig eine oxydierende Wirkung auf die Sulfide ausübt. *Bsch.*

A. J. J. Vandevelde und C. E. Wasteels. Untersuchungen über Metallsubstitution[2]). (2. Mitteilung[3]). — Die Vff. haben die Reaktionsgeschwindigkeit der Einw. von Zn auf wäss. und alkoh.-wäss. Lsgg. von *Kupfersulfat* bei verschiedenen Temperaturen untersucht und gefunden, daß die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit am größten in rein wäss. Lsg. und bei der höchsten angewendeten Temperatur (24 bis 25°) ist, daß dagegen bei längerer Versuchsdauer das Maximum dieser Geschwindigkeit sich immer mehr verschiebt, so zwar, daß dasselbe bei der höchsten Temperatur später (nach 500 Std.), bei der niedrigsten Temperatur viel eher (nach 48 Std.) in die Lsgg. mit höchstem Alkoholgehalt rückt, die Verhältnisse sich also gerade umkehren. Der Mechanismus der Rk. in wäss. Lsg. zwischen Zn und $CuSO_4$ ist derart, daß sich Cu niederschlägt, während Zn in Lsg. geht, gleichzeitig bildet sich auch basisches und neutrales Zinksulfat, welches sich nach vollständiger Ausfällung des Cu auf Kosten des in Lsg. gegangenen Zn vermehrt, so daß die Lsg. von diesem Augenblicke an wieder an Zn ärmer wird. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß in den ersten Stunden der Rk. hauptsächlich Metallsubstitution, in den späteren vorwiegend Bildung von basischem Salz eintritt. Niedere Temperatur und Ggw. von A. begünstigen die Bildung basischen Salzes, welches ein Gemenge von $ZnO.ZnSO_4$ und $2ZnO.ZnSO_4$ darstellt. Übrigens wirkt metallisches Zn nur bei Ggw. von Cu auf $ZnSO_4$ unter Bildung basischer Zinksalze ein. *Ltm.*

Sergius von Maximowitsch. Schnellkupferplastik ohne Umrührung und Erwärmung[4]). — Um eine schnelle *Kupfergalvanoplastik*

---

[1]) Patentbl. 25, 1286. — [2]) 1. Mitteilung Belg. Acad. Bull. 1902, S. 795—839. — [3]) Belg. Acad. Bull. 1904, S. 331—360. — [4]) Elektrochem. Zeitschr. 11, 165—166.

zu erzielen, ohne den Elektrolyten umrühren und erwärmen zu müssen, um wegen Verarmung der Lsg. an Cu an der Kathode H-Entw. zu vermeiden, bringt der Vf. die Cu-Anode durch ein Seidengazenetz getrennt über der Kathode an, so daß der Elektrolyt stets in konz. Lsg. von der Anode zur Kathode herabsinkt. Stromdichte 6 bis 10 Amp. pro qdcm, Spannung 0,8 Volt pro Amp.-Stromdichte. Abstand der Elektroden 8 cm. Es ensteht so ein glatter und zäher Cu-Niederschlag. *Ltm.*

Gustav Kroupa. Einfluß der Verunreinigungen auf die physikalischen Eigenschaften des Kupfers [1]). — Die einzelnen Verunreinigungen des *Kupfers* können je nach ihrer Einw. auf die Mikrostruktur des Metalls in drei Gruppen eingeteilt werden. 1. Metalle, die sich um die Kupferkristalle im freien Zustande absondern, so z. B. Pb und Bi. 2. Diejenigen Elemente, die sich als Cu-Legierungen um die Cu-Kristalle absondern. Hierher gehören Sn, Sb, As, O, P, S. Die Legierungen von Sb, Zn und O sondern sich in je zwei Bestandteile ab (Cu und Cu-Antimoniat, Cu und Cu_2Zn (?), Cu und Cu_2O); As, P und Sn sondern sich nur in einer Legierung oder festen Lsg. ab. 3. Metalle, die sich in Cu-Kristallen auflösen und eine feste Lsg. bilden (Fe, Mn, Al, Ni usw.) — Pb und Bi machen das Cu zum Walzen ungeeignet. Bei Abwesenheit von Cu_2O machen schon 0,002 Proz. Bi reines Elektrolytkupfer brüchig. Reines Cu mit 0,2 Proz. As, P oder Sn kann heiß gewalzt werden und ist in hohem Grade schmiedbar; 0,2 Proz. Sb oder Zn sind sehr schädlich, 0,2 Proz. Fe, Mn, Al oder Ni ändern die Mikrostruktur des Cu nicht. Lewis zeigte durch Versuche, daß As den schädlichen Einfluß des Pb und Bi teilweise aufhebt, Sn, Mn, Al denselben erhöhen. O dürfte ähnlich wie As wirken. Gewöhnliches Raffinadkupfer soll 99,8 Proz. Cu, nicht mehr als 0,1 Proz. Pb oder As, 0,05 Proz. Sb, 0,005 Proz. Bi enthalten; ferner sollen 0,1 bis 0,2 Proz. O vorhanden sein. Arsenhaltiges Kupfer wird für Kesselröhren und Boxplatten verwendet; As erhöht die absolute Festigkeit des Cu, macht kleine Mengen Pb und Bi durch Lsg. ungefährlich und ist härter und zäher als gewöhnliches Cu. Zur Vermeidung der Risse ist es erfahrungsgemäß notwendig, daß im Cu dreimal soviel As als Pb und Bi anwesend ist. Die Menge des freien O soll im arsenhaltigen Cu 0,1 Proz. nicht übersteigen. Phosphorhaltiges Kupfer kann nur aus Kupfer mit 99,7 bis 99,8 Proz. Cu dargestellt werden, ist härter als gewöhnliches Cu, soll 0,05 bis 0,1 Proz. P und höchstens 0,04 Proz. freien O enthalten. Kupfer mit 2 bis 3 Proz. Ni oder Mn besitzt größere Härte und absolute Festigkeit und dient zur Fabrikation von Röhren. Es soll nur aus hochgrädigem Cu hergestellt werden und nur Spuren von Pb und Sb enthalten. *Dz.*

A. Kufferath. Beitrag zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers [2]). — Vf. hat gefunden, daß sich *Kupfer* sehr gut elektrolytisch bei Ggw. von Formaldehyd in schwefelsaurer Lsg., die nur sehr geringe Mengen HNO_3 enthalten darf, bestimmen und vollkommen von Ni und Co, die unter diesen Bedingungen nicht abgeschieden werden, trennen läßt. Die Elektrolyse geschieht bei 60 bis 65°, 2 Volt und 2,5 bis 3 Amp. in einer durch Glaspulver schwach mattierten Platinschale als Kathode

---

[1]) Österr. Zeitschr. Berg- u. Hüttenw. **52**, 238—240. Nach einem Vortrage von Ernst A. Lewis. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1785—1786.

und einer Platinspirale, die möglichst tief in die Flüssigkeit taucht, als Anode. Es wurden 99,86 bis 99,92 Proz. Cu gefunden. *Ltm.*

Theodore W. Richards und Harold Bisbee. Eine schnelle und bequeme Methode zur quantitativen elektrolytischen Abscheidung des Kupfers [1]). — Die Schnelligkeit der Abscheidung des *Kupfers* wächst mit der Stromdichte an der Kathode, andererseits ist es aber nötig, zur Erzielung eines fest haftenden, glatten Kupferniederschlages die Kathode möglichst groß zu wählen und die Konz. der Cu-Ionen an der Kathode möglichst zu erhöhen, um eine H-Entw. an der Kathode tunlichst zu vermeiden. Die letzte Bedingung kann man durch Zirkulation des möglichst konz. anzuwendenden Elektrolyten oder durch Anbringung desselben in ganz dünner Schicht zwischen den Elektroden erreichen. Die Vff. bringen deshalb 5 ccm der schwach sauren (um Bildung von Cu_2O zu vermeiden) $CuSO_4$-Lsg. von molekularer Konz. in einen Platintiegel als Kathode, in den, isoliert durch einen Glasschemel, ein zweiter kleinerer, mit W. gefüllter Platintiegel als Anode eingesetzt wird. Als Stromquelle benutzen sie einen Akkumulator mit 1,9 Volt, so daß während des Ganges der Elektrolyse, die im ganzen $1^1/_4$ Std. in Anspruch nimmt, die Stromdichte immer mehr abnimmt, da die effektive elektromotorische Kraft die Differenz zwischen der Klemmenspannung der Stromquelle und der elektromotorischen Kraft der Kupfer-Sauerstoff-Kette ist, und diese Differenz mit Abnahme der Konz. der Kupferlsg. ebenfalls abnimmt. Die Resultate sind sehr genau. *Ltm.*

George L. Heath. Die elektrolytische Probe von Kupfer, welches Arsen, Antimon, Selen und Tellur enthält [2]). — Der Vf. gibt für die Praxis bewährte elektrolytische Methoden zur Bestimmung des *Kupfergehaltes* in Handelskupfersorten, da die titrimetrische Bestimmung desselben für diesen Zweck zu ungenau und die Lowsche [3]) Methode, welche auf Verflüchtigung von As und Sb durch eine Lsg. von S in Br beruht, zu umständlich und unangenehm ist. Er empfiehlt, von raffiniertem Cu 5 g, von unreinerem mindestens 1 g zur Analyse zu verwenden, und führt für ein Metall, welches As und Sb in etwas größerer Menge, von Ni, Co und Zn dagegen weniger als 0,01 Proz. enthält, die Elektrolyse der Metalllsg. in schwach ammoniakalischer Lsg. zunächst mit 3,8 Volt und $ND_{100} = 2,5$ Amp., später, wenn die Lsg. heller geworden ist, mit 2,5 Volt und $ND_{100} = 0,3$ Amp. aus. Er erhält so Kupfer + Silber. Bei Ggw. von größeren Mengen Se und Te müssen diese erst durch SO_2 aus der schwach sauren Metalllsg. entfernt werden, ehe diese bei 2,2 Volt und $ND_{100} = 0,3$ bis 0,4 Amp. elektrolysiert wird. Aus der Lsg. eines Metalles, welches größere Mengen Sb und anderer Elemente enthält, werden durch Zusatz von $Fe(NO_3)_3$ und Erzeugung einer $Fe(OH)_3$-Fällung mittels NH_3 diese, namentlich As und Sb entfernt, worauf Elektrolyse erfolgt, nachdem die $Fe(OH)_3$-Fällung zur vollständigen Befreiung vom Cu gelöst, mit H_2S abermals gefällt und diese Fällung mit Na_2S ausgezogen und der Rückstand, wieder gelöst, zur ursprünglichen Lsg. zugefügt worden war. Für ein Cu, welches höchstens 0,005 Proz. As und 0,01 Proz. Sb enthält, wird die ganz schwach H_2SO_4-saure,

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 530—536. — [2]) Daselbst, S. 1120—1124. — [3]) Peters, „Copper Smelting“, 7. Ausgabe, S. 52.

mit festem NH_4NO_3 (chlorfrei) gesättigte Lsg. mit 2,7 bis 2,8 Volt und $ND_{100} = 0,7$ Amp., welche man nach 12 Std. auf 0,5 Amp. ermäßigt, so lange elektrolysiert, als eine Probe mit H_2S-W. noch Cu anzeigt. *Ltm.*

L. Moser. Untersuchung über die Kupfertitration mit Jodkalium und die Anwendbarkeit derselben bei Gegenwart von Eisen und Arsen [1]). — Vf. hat die maßanalytische Bestimmung des *Kupfers* nach de Haën, welche auf Umsetzung eines Cuprisalzes (meist $CuSO_4$) mit KJ und Titration des freien Jods mit $Na_2S_2O_3$ beruht, einer eingehenden Prüfung unterzogen und dabei gefunden, daß nur in konz. Lsg. die Resultate genau sind, während in verd. Lsg. ein Gleichgewichtszustand eintritt: $CuJ + J \rightleftarrows CuJ_2$, der durch Wegnahme des Jods durch $Na_2S_2O_3$ nicht ganz vollständig im Sinne der Gleichung von rechts nach links verschoben wird. Es wird also zu wenig gefunden. Die Menge des zugesetzten KJ ist ohne Einfluß, wenn das Vol. nicht dadurch stark vergrößert wird. Bei Ggw. von HCl wird zuviel gefunden, weil wahrscheinlich CuJ gelöst und durch Luftsauerstoff oxydiert wird, Zusatz von H_2SO_4 ist dagegen namentlich bei größerem Vol. der Lsg. vorteilhaft, da sie die Zers. etwa gebildeten CuJ_2 befördert. Die Zeit zwischen Zusatz des KJ und Titrationsbeginn ist ohne Einfluß, es genügen 2 Min. Wartens. Vf. hat die Methode auch für Fälle, in denen Fe und As (Analysen von Kupferkies) zugegen sind, anwendbar gemacht. Hier werden Cu, Fe (Oxydsalz) und As (als Arsensäure) durch überschüssiges $Na_4P_2O_7$ in lösliche komplexe Salze übergeführt, von denen nur das Cu-Salz bei Ggw. von Essigsäure (alle bei Ggw. von Mineralsäuren) aus KJ Jod frei macht. Bei Anwesenheit von mehr als $1^1/_2$ mal soviel Fe als Cu wird etwas zu wenig Cu gefunden, aber die Analysen sind technisch noch sehr gut brauchbar. Nur ist es notwendig, bis zum Beginn der Titration 10 bis 15 Min. zu warten, weil dann erst die langsam verlaufende Umsetzung beendet ist. *Ltm.*

G. Griggi. Neue Methode zur volumetrischen Bestimmung von Kupfer und ihre Anwendung zur Prüfung von Kupfersulfat und von käuflichem Schwefelkupfer [2]). — Vf. red. eine *Kupferlsg.*, die 10 g des zu untersuchenden Kupfersalzes im Liter enthält, mit einer titrierten Lsg. von $(NH_2OH)HCl$, die 1,39 g dieses Salzes und 5,6 g KOH im Liter enthält, indem er zu 100 ccm der Cu-Lsg. so lange eventuell unter Erwärmen langsam die Reduktionsflüssigkeit zugibt, bis alles $CuSO_4$ zu Cu_2O red. ist. Hierbei entspricht jeder ccm der $(NH_2OH)HCl$-Lsg. 0,0099904 g $CuSO_4 + 5H_2O$ nach der Gleichung $2(NH_2OH)HCl + 4(CuSO_4 + 5H_2O) + 10KOH = 2Cu_2O + N_2O + 2KCl + 4K_2SO_4 + 29H_2O$. $FeSO_4$, $ZnSO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$ usw. wirken störend auf die Rk. ein. Zur Bestimmung von $CuSO_4$ und CuS in käuflichem CuS empfiehlt Vf. die Methode von Scarlata [3]), welche darauf beruht, den S in H_2SO_4 überzuführen. In der filtrierten Lsg. bestimmt dann Vf. das Cu nach dem oben angegebenen Verfahren. *Ltm.*

T. C. Cloud. Bestimmung von geringen Mengen von Wismut in Kupfer und Kupfererzen [4]). — Es ist bekannt, daß das in reinem Zu-

---

[1]) Zeitschr. anal. Chem. **43**, 597—616. — [2]) Boll. chim. farm. **43**, 392—394; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 367. — [3]) Monit. scientif. [4] **13**, I, 409; JB. f. 1899, S. 762. — [4]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 523—524.

stande goldgelb gefärbte PbJ_2 durch die geringsten Spuren Wismut orangegelb bis rot gefärbt wird. Vf. hat hierauf eine kolorimetrische Bestimmungsmethode für äußerst geringe Mengen (bis 0,00001 g) von *Wismut* gegründet. Zu dem Zwecke hat er eine $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit bekannten, wachsenden Mengen $Bi(NO_3)_3$ versetzt, die Lsg. mit KJ gefällt und die Gläser mit dem Niederschlag als Vergleichsproben benutzt. Zur Prüfung von *Kupfer* und dessen Erzen auf Bi muß erst das Cu weggeschafft werden, was durch Versetzen der HNO_3-Lsg. der Substanz mit Na_2CO_3 bis zum bleibenden Niederschlag hauptsächlich geschieht. Der Niederschlag wird in HCl und HNO_3 gelöst, durch H_2SO_4 vom Blei befreit, die Lsg. mit H_2S gefällt, der Sulfidniederschlag wieder in HNO_3 gelöst, mit der $Pb(NO_3)_2$-Lsg., die auch zur Herstellung der Vergleichsproben verwendet wurde, versetzt, mit $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 vorsichtig bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlages behandelt und dieser zur Entfernung allen Cu mit W., welches $(NH_4)_2CO_3$ enthält, gewaschen. Der Niederschlag wird wieder in HNO_3 gelöst, von der Hauptmenge der Säure durch Eindampfen zur Kristallisation befreit, in W. aufgenommen und die Lsg. wie bei der Probe mit KJ-Lsg. behandelt, endlich mit den vorhandenen Probegläsern verglichen. *Ltm.*

T. C. Cloud. Bestimmung von geringen Mengen von Arsen in Kupfererzen und metallurgischen Produkten [1]). — Vf. benutzt den Marshschen Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen von *Arsen.* Zur H-Entw. verwendet er Zn und H_2SO_4, Wenn das Erz auch Eisen enthält, muß das Zn in geringem Grade verkupfert sein, weil sonst zu wenig As gefunden wird. Das Erz wird am besten in HNO_3 und H_2SO_4 gelöst. Die Lsg. wird verdampft, bis die Hauptmenge der H_2SO_4 entwichen ist, dann verd., filtriert, und wenn die H-Entw. schon im Gange ist, zugetropft. *Ltm.*

Crouzel. Ein neuer Nachweis des Eisens im Kupfer [2]). — Vf. empfiehlt einen auch für Nichtchemiker leicht ausführbaren Nachweis für *Eisenvitriol*, der oft als Verfälschung dem zur Bekämpfung von Bakterienkrankheiten des Weines angewendeten *Kupfervitriol* zugesetzt wird. Man setzt zu dem Zwecke einer 10%igen Lsg. des zu untersuchenden Salzes eine ebenso starke Lsg. von $Na_2S_2O_3$ in gleicher Menge zu. Nach einiger Zeit entsteht, wenn kein Eisen zugegen ist, ein hellgrüner, etwas gelbstichiger Niederschlag, der nach 24 Std. zeisiggelb wird (Lenzsches Salz), bei Ggw. von Eisen entsteht ein ockergelber Niederschlag. Wird A. zugegeben, so tritt sogleich diese letztere Rk. ein. Setzt man von vornherein einen Überschuß von $Na_2S_2O_3$ zu, so daß die Fl. farblos wird, so kann man Eisen mit $K_4Fe(CN)_6$ als Preußisch Blau nachweisen, während bei Abwesenheit von Eisen ein grauweißer Niederschlag sich bildet. *Ltm.*

A. Jakobson, Hamburg. Verfahren zur Herstellung einer Kupferlegierung im Verhältnis der Atomgewichte ihrer einzelnen Bestandteile. [D. R.-P. Nr. 155908] [3]). — Aus *Kupfer*, Zn, Al und Si wird zunächst eine Legierung geschmolzen, welche diese Stoffe im Verhältnis ihrer Atomgewichte enthält. Durch Zusatz dieser Legierung zu Legierungen aus

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 524—526. — [2]) J. Pharm. Chim. [6] 20, 203—205. — [3]) Patentbl. 25, 1892.

Cu, Zn und Al sollen sehr brauchbare Bronzen entstehen. Eine Bronze von 60 bis 65 kg Zugfestigkeit entsteht z. B. durch Zusammenschmelzen von 65 Tln. Cu, 25 Tln. Zn und 4,5 Tln. Al zu 5,5 Tln. obiger Legierung. *Bsch.*

Ajax Metal Company, Philadelphia. Verfahren zur Entfernung und Ersetzung einzelner Bestandteile einer Kupferlegierung. [D. R.-P. Nr. 150446][1]). — Das Verfahren besteht im wesentlichen darin, daß der Bruch oder die *Kupferlegierung* in Ggw. eines Flußmittels mit einem Oxyd, Sulfid oder Chlorid eines Metalles eingeschmolzen wird, dessen Bildungswärme geringer ist als die des Oxyds usw. desjenigen Metalles, das entfernt werden soll. Dabei wird die Metallbase des Oxyds, Chlorids oder Sulfids durch das abzuscheidende Metall ersetzt, und das red. Metall tritt in die Legierung ein. Es sei angenommen, daß der Messingbruch oder die Legierung Cu, Sn und Zn enthalte, ferner, daß man das Zn entfernen und durch Pb ersetzen wolle, so daß die Legierung Cu, Sn und Pb enthält. Zur Ersetzung des Zn durch Pb wird die Legierung mit PbO in Ggw. eines passenden Flußmittels (Kalk mit Kieselsäure oder Kalk mit Pottasche) eingeschmolzen. Die Bildungswärme des PbO ist geringer als die des ZnO oder in anderen Worten: Pb ist elektronegativ dem Zn gegenüber. Die Folge davon ist, daß das Pb das Zn ersetzt, indem letzteres ZnO bildet, das in der Schlacke zurückbleibt, während Pb in die Legierung aufgenommen wird. *Bsch.*

Martin Mayer, Mainz. Verfahren zum Färben von Kupfergegenständen durch Erwärmen und darauf folgende Behandlung mit Eisenchloridlösung. [D. R.-P. Nr. 152586][2]). — Ein hochglanzpolierter Gegenstand wird bis zur Kirschröte erhitzt und dann einer Abkühlung bis zur Schwarzglut überlassen. Hierauf wird der Gegenstand plötzlich in eine $FeCl_3$-Lsg. getaucht und je nach beabsichtigter Farbtönung nach sekunden- oder minutenlangem Verweilen wieder herausgenommen, worauf er die rote Farbe in gewünschter Abtönung zeigt. Durch das Erhitzen auf Kirschrotglut überzieht sich der kupferne Gegenstand bekanntlich mit einer Schicht von Cu_2O und CuO. Diese springt nach Angabe der Patentschrift beim Abschrecken nicht ab, sondern das $FeCl_3$, das schon bei gewöhnlicher Temperatur Cu und seine beiden Oxydationsstufen — allerdings in verschiedenem Grade — zu lösen vermag, wirkt hierbei stärker und vor allem gleichmäßiger ein. Die $FeCl_3$-Lsg., welche sich für vorliegendes Verfahren besonders eignet, besteht aus einer Auflösung von 10 bis 15 g (im Mittel etwa 12 g) $FeCl_3$ in 1 l dest. W. *Bsch.*

E. Heyn. Kupfer und Sauerstoff[3]). — Durch Bestimmung des Anfangs- und Endpunktes der Erstarrung von *Kupfer*, welches verschiedene Mengen, von 0,08 bis 9 Proz., Cu_2O enthält, konnte Vf. feststellen, daß Lsgg. von Cu_2O in Cu sich nach der Erstarrungsart 5 speziell 5a oder 5b nach Bakhuis Roozeboom[4]) verhalten, so daß höchstwahrscheinlich die Löslichkeit des Cu_2O in festem Cu praktisch gleich Null ist. Der Beginn des Erstarrens liegt beim reinen Cu bei 1103° (der Wert ist relativ richtig, absolut ist er wegen der Mangelhaftigkeit des verwendeten Thermoelementes unsicher). Bei anwachsendem Gehalt an Cu_2O fällt zunächst die Temperatur des Erstarrungs-

---

[1]) Patentbl. 25, 795. — [2]) Daselbst, S. 1108. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 1—23. — [4]) Zeitschr. physik. Chem. 30, 385; JB. f. 1899, S. 100.

anfangs, und die konstante Temperatur des Erstarrungsendpunktes von 1084° ist scharf zu beobachten. Dieser ist auch der einheitliche Erstarrungspunkt der eutektischen Legierung von 3,4 oder 3,5 Proz. Cu_2O-Gehalt. Bei weiter steigendem Cu_2O-Gehalt steigt auch die Temperatur des Erstarrungsbeginnes bedeutend an, während die Temperatur des Erstarrungsendpunktes konstant dieselbe, 1084°, bleibt. Die nach dem Raoult-van 't Hoffschen Gesetze berechnete Gefrierpunktserniedrigung stimmt auch mit dem Versuche überein. Durch weitere Versuche wurde festgestellt, daß man durch Abschrecken des oxydulhaltigen Cu von einer Temperatur, die zwischen Beginn und Ende der Erstarrung liegt, den bei dieser Temperatur herrschenden Zustand nicht festhalten kann, sondern sich das abgeschreckte Metall genau so verhält wie langsam abgekühltes. In den erstarrten Legierungen sind nun, wie die mikroskopische Untersuchung von Schliffen zeigte, bei einem Gehalt von weniger als 3,4 Proz. an Cu_2O nur rote Cu-Kristalle in die eutektische Legierung eingelagert. Bei 3,4 oder 3,5 Proz. Cu_2O besteht der Körper nur aus dieser, bei einem höheren Cu_2O-Gehalt endlich sind im reflektierten Lichte blaue, im durchfallenden cochenillerote Cu_2O-Kristalle in die eutektische Legierung eingebettet. Die mikroskopische Untersuchung kann geradezu als Ersatz der langwierigen analytischen Bestimmung des Cu_2O innerhalb der hier untersuchten Grenzen gelten. *Ltm.*

Ernst Murmann. Über die Löslichkeit von Kupferoxyd, -oxydhydrat und -carbonat in Ätzammoniak[1]). — *Kupferoxydhydrat* löst sich bloß teilweise in Ätzammoniak. Vollständige Lsg. tritt sofort ein, wenn etwa die Hälfte vom Gewicht der Kupferverb. an käuflichem Ammoniumcarbonat (das allein das Hydroxyd nicht löst) oder einem anderen Ammoniumsalz zugesetzt wurde. Geglühtes, reines *Kupferoxyd* ist in Ätzammoniak nur wenig und langsam l.; zugesetztes Ammoniumsalz hat eine ähnliche Wirkung wie beim Oxydhydrat. *Dz.*

L. L. de Coninck. Zur Fällung der Kupferoxydsalze durch Kalilauge[2]). — Vf. hat nachgewiesen, daß entgegen der Angabe von Clowes und Coleman auch bei Ggw. sehr bedeutender Mengen von Alkalinitraten *Kupferoxydsalze* von KOH vollständig als CuO gefällt werden. Die genannten Autoren haben wahrscheinlich übersehen, daß bei großem Überschuß von Alkalilauge CuO wieder mit blauer Farbe etwas gelöst wird. *Ltm.*

André Brochet. Einwirkung des Kupfers auf Chlorsäure mit und ohne Hilfe der Elektrolyse[3]). — Kupferblech wird von starker $HClO_3$ stürmisch angegriffen unter Entw. von Oxyden des Cl, mit verdünnterer überschüssiger Säure ist die Rk. nicht so heftig, es entwickeln sich keine Gase und es bildet sich, nachdem sich zuerst auf dem Cu etwas braunes $Cu(OH)_2$ ausgeschieden hat, welches später von der $HClO_3$ zu $Cu(ClO_3)_2$ gelöst wird, *Kupferchlorat* und $CuCl_2$. Dasselbe ist der Fall bei Elektrolyse von $HClO_3$ mit einem Kupferblech als Anode, nur scheidet sich in der Kälte zunächst etwas CuCl auf dieser aus, das aber von der überschüssigen $HClO_3$ rasch zu $CuCl_2$ oxydiert wird.

[1]) Österr. Chemikerzeit. 7, 272. — [2]) Bull. de l'Assoc. belge des chim. 18, 89—90; Ref. Chem. Centr. 75, II, 65. — [3]) Bull. soc. chim. [3] 31, 287—290.

Bei unzureichender Menge von $HClO_3$ bilden sich basische Salze. Auch $KClO_3$ und $Cu(ClO_3)_2$ verhalten sich ähnlich zu Cu wie die $HClO_3$. *Ltm.*

André Brochet. Über die Bildung von basischen Kupfersalzen unter dem Einfluß der Elektrolyse [1]). — Bei Einw. von metallischem Cu auf eine Lsg. von $Cu(ClO_3)_2$ bilden sich ohne oder bei Anwendung der Elektrolyse basische Salze, welche der allgemeinen Formel $Cu(X)_2 . 3Cu(OH)_2$ entsprechen. X' besteht unter Einfluß der Elektrolyse (4 Amp. pro qdcm) zum größten Teile aus ClO_3', ohne diese Einw. hauptsächlich aus Cl'. Die Rk. ist somit die gleiche wie bei Einw. von Cu auf $HClO_3$ mit und ohne Elektrolyse. Das Verhältnis des von der Anode gelösten Cu zu dem im Voltameter abgeschiedenen schwankt zwischen 1,5 und 2. *Ltm.*

André Brochet. Über das basische Kupferchlorat [2]). — Das *basische Kupferchlorat*, $Cu(ClO_3)_2 . 3Cu(OH)_2$, ist kristallisiert von Bourgeois [3]) durch Erhitzung von $Cu(ClO_3)_2$ erhalten worden. Vf. hat dasselbe amorph gewonnen durch Einw. von Alkalien oder Erdalkalien auf eine Lsg. von $Cu(ClO_3)_2$; es enthält aber beigemengt noch $Cu(OH)_2$ und W., welches auch bei 100° noch nicht entweicht. (Ref. fragt, wie dann Vf. die Formel des Salzes in seinem Prod. hat feststellen können?) *Ltm.*

André Brochet. Über die Elektrolyse von Alkali- und Erdalkalichloraten mit einer Kupferanode [4]). — Bei Elektrolyse von $KClO_3$ und $Ba(ClO_3)_2$ mit einer Kupferanode bilden sich ebenso wie bei gleichartiger Elektrolyse von $Cu(ClO_3)_2$ basische *Kupfersalze*, die aber teilweise durch das an der Kathode entstehende Alkali weiter zers. werden. *Ltm.*

Albert Granger und A. de Schulten. Über einige kristallisierte Kupferjodate [5]). — Nach einer schon früher [6]) beschriebenen Methode stellten die Vff. wl. *Kupferjodate* in kristallisiertem Zustande dar. $Cu(OH)(JO_3)$, dunkelgrüne, schöne rhombische Kristalle, langsam l. in heißer, verdünnter H_2SO_4, $D.^{15}$ 4,878. Sie bleiben unverändert bis 290°, bei höherer Erhitzung geben sie H_2O, J und O ab. Sie bilden sich, wenn 20 g $CuSO_4$ in 2 l W., versetzt mit 2 Tropfen H_2SO_4 (D. 1,2), bei Wasserbadtemperatur tropfenweise versetzt werden mit 15 g KJO_3 in 3 l W., nach und nach beim Abkühlen. In Lsgg., die mehr H_2SO_4 enthalten, oder Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$, die mit HNO_3 stark angesäuert sind, bildet sich bei 90° $Cu(JO_3)_2 . H_2O$, hellblaue, klare, trikline Kristalle, $D.^{15}$ 4,876, die sich wie das basische Salz verhalten. Wird dieses Salz in HNO_3 (D. 1,33) gelöst und die Fl. der Dest. unterworfen, so scheidet sich zuerst das wasserfreie Salz $Cu(JO_3)_2$ aus, monokline, blaßgrüne, platte Tafeln, $D.^{15}$ 5,241, die sich in der Hitze ohne Abgabe von Gasen zersetzen und mit W. nach und nach das wasserhaltige Salz geben. *Ltm.*

Joseph Girard. Über einige Kupfersalze und die Färbung metallischer Oberflächen mit Hilfe von Hyposulfitdoppelsalzen [7]). — Von Na_2SO_3 werden Cuprisalze, besonders das Acetat, unter Bildung farbloser Cuprosulfitsalze reduziert. Mit $Na_2S_2O_3$ entstehen *Cuprothiosulfatdoppelsalze.* 8 Mol. $Na_2S_2O_3$ geben in der Kälte mit 6 Mol. $CuSO_4$

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 290—293. — [2]) Daselbst, S. 293. — [3]) Daselbst **19**, 948; JB. f. 1898, S. 776. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 293—295. — [5]) Daselbst, S. 1027—1030; Compt. rend. **139**, 201—203. — [6]) Compt. rend. **136**, 1444; JB. f. 1903, S. 543. — [7]) Revue générale de chimie pure et appl. **6**, 464—468; Ref. Chem. Centr. **75**, I, 253.

den Körper $2 Na_2S_2O_3 . 3 Cu_2S_2O_3$, gelbe Kristalle. Bei 45° dagegen entsteht das braune Siewertsche Salz $Na_2S_2O_3 . Cu_2S_2O_3 . CuS . 4 H_2O$, das sich schon bei 50° in Na_2SO_4, CuS, Cu_2S und SO_2 zers. 8 Mol. $Na_2S_2O_3$ und 5 Mol. $CuSO_4$ geben $2 Na_2S_2O_3 . 3 Cu_2S_2O_3 . 8 H_2O$, bei 85 bis 90° entsteht bei beliebigen Mengenverhältnissen der Komponenten Cu_2S, SO_2, Na_2SO_4 und S. 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ und 1 Mol. $CuSO_4$ bilden in der Kälte $Na_2S_2O_3 . Cu_2S_2O_3 . 3 H_2O$. Dieses gibt mit einer konz. Lsg. von Bleiacetat $Pb(CuS_2O_3)_2 + 3 H_2O$ (?), weißer, voluminöser Niederschlag, ll. in W., schnell zerfallend in Cu_2S und PbS. Alle diese Thiosulfate gehen in der Kälte langsam in Cu_2S über. Die Fällung eines Kupfersalzes durch H_2S wird durch Zusatz einiger Tropfen einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und Erhitzen zum Sieden sehr beschleunigt. Vf. fand, daß Kupferblech, allerdings nur, wenn es ganz rein und fettfrei ist, auch bei 60 bis 65° durch eine 10%ige $Na_2S_2O_3$-Lsg. nicht, Messing sehr wenig angegriffen wird. Cu-Pulver wird schnell in Cu_2S verwandelt. In einer Lsg. oben beschriebener *Kupferdoppelthiosulfate* bekommen Kupfer und alle Metalle, welche in Cu-Salzlsgg. verkupfert werden, prächtig irisierende Überzüge von Cu_2S, die aber an der Luft schnell unscheinbar werden. Vf. teilt noch ein genaueres Rezept zur Erzielung möglichst prachtvoll irisierender Platten mit. *Ltm.*

D. Tommasi. Dissoziation des Kupfersulfats und die Zersetzung der Kupferanoden [1]). — Chemisch reines *Kupfersulfat* wird in wäss. Lsg. hydrolytisch gespalten, und zwar tritt diese Dissoziation langsam schon in der Kälte (merklich im Laufe von 1 Jahre), schnell beim Erhitzen der Lsg. zum Sieden ein. Hier entsteht ein Niederschlag von basischem Salz, der sich auch nach 24 stündigem Stehen nicht wieder löst. Je konz. die Lsg., um so basischer ist allgemein die Fällung. Vielleicht ist diese Erscheinung geeignet, das Auftreten eines Niederschlages bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsg. oder von verd. H_2SO_4 an der Kupferanode zu erklären. *Ltm.*

James Locke und Jacob Forssal. Die Einwirkung von Ammoniak auf Kupfersulfatlösungen [2]). — Früher ausgeführte Untersuchungen von Lsgg. von *Kupfersulfat* in NH_3 haben Abweichungen ergeben, so daß man annehmen mußte, daß entweder außer dem Komplex $Cu.(NH_3)_4^{..}$ noch ein anderer vorhanden ist, oder die angewendeten Methoden nicht einwandfrei sind. Die Vff. benutzten die Gaußsche Methode der Messung des Dampfdruckes des überschüssigen NH_3, indem sie bei 25° elektrolytisches Knallgas durch die Cu-Lsg. leiteten, welches das überschüssige NH_3 mitnahm, und dieses Gasgemisch in HCl einleiteten, dessen Abnahme der Leitfähigkeit die aufgenommene Menge NH_3 ergab, woraus dessen Dampfdruck und auch Konz. abgeleitet wurde (unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes). Die Menge des Knallgases wurde mit Hilfe eines gleichzeitig eingeschalteten Kupfervoltameters bestimmt. Unter Annahme, daß der Leitfähigkeitsabfall der HCl proportional der Menge des gelösten NH_4Cl ist, was annähernd zutrifft, erhielten Vff. folgende Resultate. Bei geringer Cu-Konz. ergibt sich auch bei großen Unterschieden der NH_3-Menge das Verhältnis 1 Cu : 4 NH_3

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. **11**, 56—57; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 180. — [2]) Amer. Chem. J. **31**, 268—298.

(wenn man bei den direkt gefundenen Werten die Korrekturen in Betracht zieht, die infolge der geringeren Löslichkeit des NH_3 in der Salzlsg. gegenüber der in reinem W. angebracht werden müssen). Bei Lsgg. höheren Cu-Gehaltes ist das Verhältnis dasselbe, nur wenn der NH_3-Überschuß zu groß ist, hat man außer dem Komplex $Cu.(NH_3)_4^{..}$ noch einen anderen NH_3-reicheren, vielleicht $Cu.(NH_3)_6^{..}$ anzunehmen. *Ltm.*

David W. Horn und Edytha E. Taylor. Über einige Kupferammoniumsulfate [1]). — Die Vff. stellten das schon lange bekannte *Kupferammoniumsulfat*, $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, nach Berzelius' Methode dar, welche darin besteht, $CuSO_4 + 5H_2O$ in W. zu lösen, NH_3 im Überschuß zuzufügen und entweder Alkohol über die Lsg. zu schichten oder schnell mit ihr zu vermischen. In ersterem Falle bilden sich schöne große Kristalle, die aber infolge ihres Gehaltes an Mutterlauge nicht rein sind, im zweiten Falle kleine und reine Kristalle. Die beste Methode zur Darst. ist die von Andrae [2]). Man leitet gasförmiges NH_3 in $CuSO_4$-Lsg., worauf sich das Salz kleinkristallinisch ausscheidet. Mallaerts [3]) Methode, festes $CuSO_4 + 5H_2O$ mit NH_3-Gas zu behandeln, gibt kein reines Prod. $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$, purpurfarbene, geruchlose Kristalle, die an der Luft, namentlich beim Anfeuchten, NH_3 abgeben, nur beständig beim Aufbewahren über CaO; bei 21 bis 22° lösen 100 g W. 18,05 g der Substanz. Beim Erhitzen derselben, sogar bis 260°, tritt wohl NH_3-Verlust ein, es bilden sich aber keine einheitlichen Prodd. Auch beim Erhitzen von $CuSO_4 + 5H_2O$ auf diese Temperatur sind keine einheitlichen Körper zu gewinnen. Die Vff. glauben, daß die Einw. des Kristallwassers hieran schuld ist. Weiter läßt sich auch kein einheitliches Prod. durch Einw. von NH_3 auf $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ gewinnen. $CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ löst sich in wenig W. klar auf, viel W. erzeugt einen beständigen Niederschlag. Die Lsg. riecht stark nach NH_3, das W. enthält also Dissoziationsprodd. Dies gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß CO_2 aus der Lsg. NH_3 mit fortführt. $CuSO_4$-Lsg. wirkt auf Methylorange neutral, es läßt sich also ein NH_3-Gehalt durch Titration mit Säure bestimmen. Für die Analyse der Prodd. ist zu bemerken, daß die SO_3-Bestimmung nur dann richtig ausfällt, wenn die Lsg. des Salzes in überschüssige siedende NaOH-Lsg. eingetragen und die Fällung längere Zeit noch digeriert wird. H_2O und NH_3 können nebeneinander leicht durch Erhitzung des Salzes und Auffangen des H_2O und NH_3 in festem KOH einerseits und H_2SO_4 andererseits bestimmt werden. *Ltm.*

C. Montanari. Bestimmung des Reinheitsgrades von in der Weinkultur angewandtem Kupfersulfat [4]). — Vf. hat die empfehlenswerte Methode von Zecchini [5]) zur Bestimmung des *Kupfers* folgendermaßen vereinfacht: Zu 50 ccm einer Lsg. von 19,878 g reinem, kristallisiertem $Na_2S_2O_3$, 8 g NH_4SCN und 0,5 g KJ im Liter läßt man nach Zusatz von 5 ccm einer frisch bereiteten wäss. Stärkelsg., welche 1 g Stärke in 100 ccm enthält, langsam unter Umschütteln so lange von der $CuSO_4$-Lsg., welche 20 g des zu untersuchenden $CuSO_4$ im Liter enthält, zufließen, bis schwache Blaufärbung eintritt. Von einer im Liter 20 g

[1]) Amer. Chem. J. **32**, 253—285. — [2]) Compt. rend. **100**, 1138. — [3]) J. de Pharm. d'Anvers 1848, S. 217. — [4]) Staz. sperim. agrar. ital. **37**, 227—230; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 367. — [5]) Staz. sperim. agrar. ital. **32**, 497 (1900).

reinstes $CuSO_4$ enthaltenden Lsg. sollen genau 50 ccm dieser Lsg. verbraucht werden. *Ltm.*

F. Kunschert. Untersuchungen von Lösungen des Kupfers in Cyankalium [1]. — Da *Kupfer* sich in Cyankaliumlsgg. unter Wasserstoffentw. auflöst, so waren hier die einfachen Methoden der Komplexbestimmung in Lsgg. nicht sicher. Es wurde daher z. B. so verfahren, daß in zwei gleich konzentrierte Lsgg. von Cyankalium und Silbercyanid zwei Silberelektroden getaucht wurden und der einen Lsg. das Kupfersalz zugefügt wurde. Aus der Potentialdifferenz der beiden Silberelektroden konnte Vf. berechnen, wieviel CN'-Ionen das Kupfer an sich gerissen hatte. Die Spannung des Kupfers gegen Cyankaliumlsg. wurde gefunden als $E = 1{,}130 - 0{,}0575 \, log \frac{[Cu(CN)_4]''}{[CN']_4}$. Die Beständigkeitskonstante des Kupfercyanions $Cu(CN)_4$ ist gleich $2 . 10^{27}$. Diese Zahl entspricht einer Bildungsenergie des Komplexes aus den einfachen Ionen von 36300 cal. Vf. geht auf die von Hittorf gefundene Erscheinung ein, daß ein Daniell-Element seine Pole umkehrt, wenn man der Kupferlsg. Cyankalium zufügt. Neben den oben erwähnten Silberelektroden wurden auch Quecksilber- und Kupferamalgamelektroden benutzt. *Fu.*

F. P. Treadwell und C. v. Girsewald. Über die Nichtfällbarkeit des Kupfers durch Schwefelwasserstoff aus cyankaliumhaltiger Lösung [2]. — Man ist sich bisher nicht ganz klar gewesen, welches komplexe *Cuprocyanid* durch H_2S nicht zersetzt wird. Die Vff. haben nun nachgewiesen, daß das sehr schwer lösliche, von Schiff und Becchi zuerst dargestellte Salz $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ [3] sowohl als auch das leichter in W. lösliche von Rammelsberg zuerst beschriebene Salz $[Cu_2(CN)_4]K_2$ [4] schon in feuchtem Zustande von H_2S sofort in Cu_2S übergeführt wird. Durch Zusatz von KCN zu einer $CuSO_4$-Lsg. bis zur Entfärbung derselben wurde das Verhältnis 2 Cu : 6 KCN festgestellt, welches einer Formel $[Cu_2(CN)_4]K_2$ des Komplexsalzes entspricht; wird dagegen in ammoniakalischer Kupferlsg. diese Rk. vorgenommen, so wird bedeutend mehr, dem Verhältnis 2 Cu : 7 KCN entsprechend, KCN verbraucht. Diese Rk. führt auf das nur in Lsg. bekannte Komplexsalz $[Cu_2(CN)_6]K_4$. Dieses wird nur in geringem Maße durch H_2S zersetzt, und wenige Tropfen KCN-Lsg. verhindern die Fällung ganz, auch ein Zusatz von OH' hat dieselbe Wirkung. Das Rammelsbergsche Salz $[Cu_2(CN)_8]K_6$ [3], sll. in W. und zerfließlich, wird für sich und in konz. Lsg. durch H_2S nicht zers., zum Teil dagegen in stark verdünnter Lsg., und zwar so weit, daß das Verhältnis von Cu in Lsg. zum Gesamt-KCN-Gehalt den konstanten Wert 1 : 5,77 bekommt. Es spaltet also dieses Salz in verd. Lsg. KCN ab. Es sind demnach komplexe Cu-Ionen vom Werte $Cu_2(CN)_6''''$ an bis zum Werte $Cu_2(CN)_8''''''$, die durch H_2S nicht zersetzt werden. *Ltm.*

F. P. Treadwell und C. v. Girsewald. Über einige komplexe Cyankupferammoniakverbindungen [5]. — Vff. haben ältere Angaben über *Cyankupferammoniakverbb.* revidiert und folgende Salze dargestellt:

[1] Zeitschr. anorg. Chem. **41**, 359—376. — [2] Daselbst **38**, 92—100. — [3] Ann. Chem. **138**, 35. — [4] Ann. Phys. **42**, 124; **73**, 117; **106**, 491. — [5] Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 84—97.

$Cu_2(CN)_2(NH_3)_2$, farblose, doppeltbrechende Zwillingskristalle, in kaltem W. fast unl., durch kochendes W. und Säuren zers. in NH_3 und $Cu_2(CN)_2$, in A. und Ä. unl., ll. in NH_3 bei Abwesenheit von Sauerstoff; durch $NaOH$ wird NH_3 ausgetrieben und $Cu_2(OH)_2$ gebildet, H_2S schwärzt das trockene Salz. Es entsteht durch trockenes, O-freies NH_3 aus $Cu_2(CN)_2$ oder durch Kochen von $Cu_2(CN)_2$ mit wäss. NH_3 bei Luftabschluß, am besten aus $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$ (siehe unten) durch Erhitzen mit konz. NH_3 auf 140 bis 150° in einer H-Atmosphäre, Waschen der abgesaugten Kristalle mit A. und Ä. $[Cu_2(CN)_3NH_3]K$ entsteht durch Erhitzen von $[Cu_2(CN)_3H_2O]K$ in trockenem NH_3. $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$, farblose, trikline, stark doppeltbrechende Kristalle, in W. unzers. l., schwerer l. in A. Das Salz ist trocken beständig, beim Erhitzen auf 100° entw. sich H_2O, bei 120° NH_4CN. Es entsteht, wenn frisches $Cu_2(CN)_2$, mit HCN übergossen, bei 100° mit NH_3 gesättigt wird, oder wenn $Cu(OH)_2$, in wäss. NH_3 suspendiert, so lange mit HCN behandelt wird, bis sich die zuerst entstehenden grünen Nadeln zu farbloser Flüssigkeit gelöst haben. $[Cu_2(CN)_3NH_3]NH_4$, weißes Kristallmehl, schnell veränderlich an feuchter Luft, entsteht aus $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$ durch Übergießen mit konz. wäss. NH_3 in der Kälte. $[Cu_2(CN)_3NH_3]_2Cu$, braunes, amorphes Pulver, in W., A. und Ä. unl., durch Säuren und Alkalien zers., in NH_3 l. zu NH_3-reicheren Salzen, entsteht durch Verreiben von $[Cu_2(CN)_3NH_3]NH_4$ mit Cupriacetat in molekularem Verhältnis. $[Cu_2(CN)_3(NH_3)_2]_2Cu$, violette, rhombische Blättchen, trocken beständig, zers. sich in der Mutterlauge durch NH_3-Verlust unter Ausscheidung von Kaliumcuprocyanid, mit NH_3 entsteht blaue Lsg., die NH_3-reichere Salze ausscheidet. Es bildet sich durch Erhitzen von $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$ mit wäss. NH_3 und scheidet sich beim Erkalten aus. $[Cu_2(CN)_4(NH_3)_3]Cu$, glänzende, grüne, rhombische Nadeln mit schönem blau-grünen Pleochroismus, an der Luft beständig, auch bei Ggw. von H_2O, in A. und Ä. unl., aus wäss. NH_3 umkristallisierbar. Bei 120° entweicht alles NH_3. Es ist früher schon mehrfach dargestellt worden von Hildenkamp[1]) durch Einleiten von HCN in eine heiße Lsg. von Kupferoxydammoniak, dann neuerdings von Fleurent[2]) durch Erhitzen eines blauen ammoniakreicheren Salzes. Vff. haben es nach Hildenkamp aus einer Lsg. von $CuSO_4$ in NH_3 ohne NH_3-Überschuß in der Wärme erhalten. Endlich $[Cu_2(CN)_4(NH_3)_4]Cu$, lange, blaue Nadeln mit hellblau-dunkelblauem Pleochroismus, verliert leicht NH_3 unter Übergang in das grüne Salz. Es entsteht durch Fällung einer Lsg. des grünen Salzes in konz. NH_3-Lsg. mit A. als unbeständiges blaues Kristallmehl, oder durch Stehenlassen von $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$ mit NH_3 an der Luft in schönen Kristallen. *Ltm.*

F. M. Litterscheid. Über einige Verbindungen des Kupfercyanürcyanids mit Pyridin, Methylamin, Dimethylamin und Trimethylamin[3]). — Wird $CuSO_4$-Lsg. mit Pyridin im Überschusse versetzt und zur tiefblauen Lsg. KCN vorsichtig (nicht im Überschusse) zugegeben, so bildet sich *Kupfercyanürcyanidpyridin*, $Cu_3(CN)_4 + 5\,C_5H_5N$, rostbrauner Niederschlag, der beim Liegen an der Luft und gelindem Erwärmen mit viel Wasser zuerst hellgrün wird: $Cu_3(CN)_4 + 3\,C_5H_5N$. Dieses

[1]) Ann. Chem. **97**, 221. — [2]) Compt. rend. **114**, 1060. — [3]) Arch. Pharm. **242**, 37—42.

gibt, mit pyridinhaltigem W. erwärmt, das erste Salz zurück, hinterläßt beim Erhitzen (24 Std.) auf 100° ein gelbbraunes Pulver, $Cu_3(CN)_4 + 2 C_5H_5N$, bei längerem Liegen an der Luft oder Erhitzen auf 105 bis 110° hinterbleibt CuCN. Wird $CuSO_4$-Lsg. mit KCN so weit versetzt, daß der zunächst entstehende Niederschlag gerade eben wieder gelöst ist, und diese Lsg. mit so viel Methylamin bzw. Dimethylamin bzw. Trimethylamin versetzt, daß die Lsg. danach riecht, so bilden sich die grünen Verbb.: $Cu_3(CN)_4 + 4 NH_2CH_3$ bzw. $Cu_3(CN)_4 + 4 NH(CH_3)_2$ bzw. $Cu_3(CN)_4 + 4 N(CH_3)_3$. Werden größere Mengen der Basen angewendet, so entstehen blaue, mehr Base enthaltende Verbb., die aber Vf. nicht von konstanter Zusammensetzung erhalten konnte. *Ltm.*

Volkmar Kohlschütter. Über komplexe Kupferverbindungen[1]. — Vf. hat an Cu-Salzen das Gesetz experimentell bestätigen können, daß in Lsgg. von Salzen mit komplexen Kationen durch Vermehrung der Konz. der Anionen ebenso wie durch Erhöhung der Temperatur ein Teil der den Komplex bildenden Moll. aus dem Kation verdrängt wird, indem das Gleichgewicht zugunsten der Bildung einer Verb. von niederem Typus verschoben wird, meist unter Entstehung eines undissoziierten Salzes. So entsteht aus $Cu(NH_3)_4(SCN)_2$ durch Zusatz von $(SCN)'$ $Cu{<}^{(NH_3)_2}_{(SCN)_2}$, das gleiche ist bei $Cu(NH_3)_4Cl_2$ der Fall. Beim Bromid und Jodid ist der Zerfall etwas anders, die Theorie ist aber die gleiche. Nach den gleichen Gesichtspunkten erklärt Vf. auch die Farbenänderungen in wäss. $CuCl_2$-Lsgg. und beweist diesen Satz experimentell durch Überführungsversuche. Es werden durch Erhöhung der Temperatur ebenso wie durch Vermehrung der Konz. (und zwar ist das Wesentliche die vermehrte Anionenkonzentration) Salzsäurereste ihren Charakter als Ionen verlieren, indem sie mit den Metallatomen in Bindung treten. Vielleicht sind auch Wassermoll. in den Komplexen enthalten, so daß sich wäss. $CuCl_2$-Lsgg. direkt an die Seite der ammoniakalischen $CuCl_2$-Lsgg. stellen lassen, z. B. $Cu{<}^{(NH_3)_2}_{Cl_2}$ $Cu{<}^{(H_2O)_2}_{Cl_2}$. *Ltm.*

W. Guertler. Über die Sauerstoffentwickelung aus dem Cuprimetaborat[2]. — Durch Abdampfen der Lsg. von 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ und 2 Moll. $B(OH)_3$ und Erhitzen des Rückstandes — oder Schmelzen von $Cu(NO_3)_2$ mit überschüssiger Borsäure — auf höchstens 950° entsteht (beim letzteren Verfahren neben grünlich gefärbtem, als obere Schicht sich abscheidendem Borsäureglas) *Cuprimetaborat*, CuB_2O_4 blaue, doppeltbrechende Kristalle, D. 3,859, von der Härte des Korunds. NaOH und Na_2S wirken auf dieselben nicht ein, langsam $KHSO_4$ und $NaKCO_3$ und heiße konz. HCl. Diese Kristalle gehen beim vorsichtigen Schmelzen und sofortigen Abschrecken in ein schwarzes, in dünner Schicht dunkelgrün durchscheinendes Glas über, D. 3,61, das von den oben genannten Reagenzien leicht angegriffen wird. Beim Schmelzen und Erhitzen auf höhere Temperaturen bildet sich B_2O_3 als grünliches Glas und unter Sauerstoffentw. $3 Cu_2O . 2 B_2O_3$, feine, braune Kristalle mit grünem Oberflächenschimmer, nach der Rk. $6 CuB_2O_4 = 3 Cu_2O . 2 B_2O_3 + 3 O + 4 B_2O_3$. Die abgegebene Menge O und B_2O_3 hat Vf. der Gleichung entsprechend gefunden. *Ltm.*

---

[1]) Ber. **37**, 1153—1171. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **38**, 456—460.

Georges Viard. Über die Zusammensetzung der Homologen des Schweinfurter Grüns [1]). — Vf. hat durch Erhitzen einer wäss. Lsg. von As_2O_3 mit den Cu-Salzen einiger Homologen der Essigsäure und einem Überschusse der entsprechenden Säuren, bis sich Kristalle ausscheiden, die *Homologen des Schweinfurter Grüns*: $3\,Cu(AsO_2)_2 + Cu(CHO_2)_2$ [Formiat]; $3\,Cu(AsO_2)_2 + Cu(C_3H_5O_2)_2$ [Propionat]; $3\,Cu(AsO_2)_2 + Cu(C_4H_7O_2)_2$ [Butyrat und Isobutyrat] dargestellt. Wird keine überschüssige Säure bei der Darst. angewendet, so entstehen gelbgrüne Niederschläge mit größerem Cu- und geringerem As-Gehalte, weshalb auch Wöhler eine andere Zusammensetzung seines Isobutyrats, als dem entsprechenden Grün zukommt, angibt [2]), und erst die Mutterlaugen scheiden die obigen Salze ab. Die zunächst ausgeschiedenen Niederschläge werden durch Erhitzen mit den entsprechenden Säuren in die normalen Homologen des Schweinfurter Grüns umgewandelt. *Ltm.*

A. Joannis. Über einige Cuprosalze [3]). — Vf. hat zwei Cuprosalze dargestellt, das *Cuproformiat*, $Cu_2(OCOH)_2 \cdot 4\,NH_3 \cdot {}^1/_2\,H_2O$, und das *Cuprobenzoat*, $Cu_2(OCOC_6H_5)_2 \cdot 5\,NH_3$, beides bläuliche, kristallinische Körper, die an feuchter Luft dunkler blau, an trockener dunkelbraun werden und, mit Säure behandelt, Cu_2O abspalten. Die Darst. geschieht durch Lösen des entsprechenden Ammoniumsalzes in flüssiger SO_2, Behandeln dieser Lsg. mit Cu_2O, Abgießen der Lsg. vom überschüssigen Cu_2O, Auskristallisieren des Rk.-Prod. durch starke Abkühlung der Lsg. und mehrmaliges Umkristallisieren aus flüssiger SO_2. Die Darst. geschieht natürlich in vollkommen geschlossenem Raume. *Ltm.*

Quecksilber.

August Harpf. Der Idrianer Schüttofen und seine Verwendung zur Verhüttung von Quecksilbererzen [4]). — In Schüttöfen und Fortschaufelungsöfen wird armer Erzgries Ia (bis zu 20 mm Korngröße und einem Gehalt von 0,4 Proz. Hg) verarbeitet, während Stuferz (40 bis 90 mm Korngröße und 0,3 Proz. Hg-Gehalt) und armer Erzgries IIa (20 bis 40 mm Korngröße und 0,4 Proz. Hg-Gehalt) in Schachtöfen verarbeitet werden. Reicher Erzgries (bis 6 mm Korngröße und 4 bis 6 Proz. Hg-Gehalt) wird in einem kleinen Schüttofen behandelt, dessen Konstruktion und Betrieb Vf. genau beschreibt. Derselbe ist für Idria charakteristisch. Das verdampfende Hg ($HgS + O_2 = Hg + SO_2$) setzt sich in gekühlten Steinzeugröhren als flüssiges Hg und als feinverteilter Stupp ab, die Gase werden durch Ventilatoren in die Esse getrieben. SO_2 ist zu verd., um Verwertung zu finden. Der Stupp wird in Stuppmühlen mit Kalk zu flüssigem Hg verarbeitet, der Rückstand wandert in den Röstofen zurück. Das gewonnene Hg ist direkt verkaufsfertig und wird in eisernen Flaschen zu 34,5 kg Inhalt versendet, oder es wird zu Zinnober verarbeitet. *Ltm.*

Josef Pollak. Notiz, einen Quecksilberdestillierapparat betreffend [5]). — Das Prinzip dieses App. ist, daß das unreine *Quecksilber* aus einem Vorratsgefäß mit Hilfe der Luftpumpe in das von elektrischen

[1]) Compt. rend. **139**, 286—288; Bull. soc. chim. [3] **31**, 1138—1142. — [2]) Ann. Chem. **94**, 44; JB. f. 1855, S. 510. — [3]) Compt. rend. **138**, 1498—1500. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 1420—1426. — [5]) Ann. Phys. [4] **15**, 1049—1050.

Heizkörpern umgebene Destillationsgefäß gehoben und von dort in ein im Vorratsgefäß schwimmendes anderes Gefäß direkt in reines Quecksilber hineindestilliert wird. Hierdurch wird ein konstantes Niveau im Destillationsraume gewährleistet, so daß der App., wenn nur von Zeit zu Zeit unreines Hg ins Vorratsgefäß nachgegossen und destilliertes aus der Vorlage entnommen wird, kontinuierlich arbeitet. Er liefert bei einem Energieaufwand von 10 Volt × 20 Amp. in 24 Stunden etwa 4 kg destilliertes Hg. *Ltm.*

Edward W. Morley. Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen [1]). — Vf. unterzieht zunächst die Arbeiten von Regnault [2]), Hagen [3]), Hertz [4]), Ramsay und Young [5]), endlich van der Plaats [6]) über den gleichen Gegenstand einer eingehenden Kritik. Hiernach scheiden die von den ersten drei Autoren angegebenen Werte aus, weil teils die Fehler um vieles größer sind als die gesuchten Werte (bei Regnault und Hertz), teils die angewendete Interpolationsformel nicht mit dem Verhalten gesättigten Dampfes übereinstimmt (Hagen). Vf. benutzte die Methode, gemessene Mengen CO_2 lange Zeit (2 Wochen) durch reinstes *Quecksilber* bei konstanten Temperaturen zu leiten und aus dem Gewichtsverluste des Hg den Dampfdruck desselben zu berechnen. Er erhielt zu verschiedenen Zeiten und unter mannigfacher Abänderung des App. übereinstimmende Werte. Van der Plaats, der nach derselben Methode arbeitete, hat 10 mal so große Zahlen gefunden. *Ltm.*

C. Zenghelis. Zum Nachweis und zur Bestimmung des Quecksilbers in ganz geringen Mengen [7]). — Vf. hat zum Nachweis von geringen Mengen *Quecksilber* bis zur unteren Grenze von 0,02 mg, namentlich im Harne, eine schon bekannte Methode vereinfacht. Die zu untersuchende Fl. wird mit wenigen Tropfen HCl angesäuert und dann 12 Stunden mit einer aus Kupfer- und Platindraht hergestellten Spirale behandelt, die alles Hg aufnimmt. Die wohl getrocknete Spirale wird in eine Probierröhre gebracht, die in ihrem oberen Teile mit Hilfe einer feinen Feder einen Ring von Jod (durch Anstreichen mit einer wasserfreien äth. Jodlsg. von 1 g in 4 ccm) erhält. Durch Erwärmen wird das Hg von der Spirale verdunstet, und das Jod bildet HgJ, welches leicht zu identifizieren ist. Zur quantitativen Bestimmung des Hg benutzt Vf. die Elektrolyse zwischen Platinblechen entweder des Harnes selbst oder des in verd. HNO_3 gelösten Phosphatniederschlages, der durch Kochen des Harnes mit NaOH und Traubenzucker entsteht und alles Hg enthält. Auch aus Mineralien lassen sich Spuren von Hg nachweisen, wenn man dieselben mit Cyankalium wie zur qualitativen Probe des Harnes erhitzt. *Ltm.*

Theodore William Richards und Sidney Kent Singer. Notiz über eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen Quecksilber [8]). — Die Vff. haben Versuche zur Abscheidung des *Quecksilbers* mit metallischem Kupfer gemacht. Man wendet vorteilhaft eine Lsg.

---

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 49, 95—100. — [2]) Relation des Expériences 2, 506 (1862). — [3]) Ann. Phys. 16, 618; JB. f. 1882, S. 65. — [4]) Ann. Phys. 17, 197; JB. f. 1883, S. 1580. — [5]) Chem. Soc. J. 49, 37; JB. f. 1885, S. 151. — [6]) Rec. trav. chim. Pays-Bas 5, 149; JB. f. 1886, S. 99. — [7]) Zeitschr. anal. Chem. 43, 544—547. — [8]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 300—302.

von $Hg(NO_3)_2$ unter Vermeidung eines großen Säureüberschusses und 2 gerollte Kupferbleche an, von denen eines in 6 bis 7 Stunden die Hauptmenge des Hg, das andere in 2 Stunden die letzten Reste aufnimmt. Bei Anwendung nur eines Bleches braucht man mehr als die doppelte Zeit, um alles Hg niederzuschlagen, da später sich das Kupfer erst im Quecksilberüberzug lösen muß, ehe es in den Ionenzustand übergeht. Die niedergeschlagene Hg-Menge wird aus dem Gewichtsverlust, den das mit W. und A. abgespülte und über $CaCl_2$ getrocknete, mit Hg beladene Cu beim Erhitzen auf eine etwas höhere Temperatur als der Sdp. des Hg (350°) im H-Strome erleidet. Durch zu hohes Erhitzen werden Spuren Cu mit dem Hg verflüchtigt. *Ltm.*

B. F. Howard. Schnelle Bestimmung von Quecksilber mit Hilfe von unterphosphoriger Säure[1]) — Vf. empfiehlt, zur Bestimmung von *Quecksilber* dessen Salze in der Wärme mit unterphosphoriger Säure zu metallischem Quecksilber zu reduzieren, die Fl. nach einiger Zeit von der Metallkugel vorsichtig zu dekantieren, das Metall mehrmals mit W., dann mit A. und Ä. zu waschen und im Exsiccator in der Kälte zu trocknen. Die Analyse ist dann in 1 bis $1^1/_2$ Stunden beendigt. Die Beleganalysen stimmen indessen nur für die Analyse des HgCl mit der Theorie und auch dann nur, wenn ungefähr 5 g Substanz angewendet werden, bei anderen Hg-Verbb. sind die Differenzen zum Teil sehr beträchtlich. Zur Analyse von HgJ_2 ist die Methode überhaupt nicht anwendbar. *Ltm.*

Remo Corradi. Maßanalytische Bestimmung von Quecksilberdichlorid in Ätzsublimatpastillen[2]). — Wird KJ zu $HgCl_2$ gegeben, so entsteht zunächst ein Niederschlag von HgJ_2, der sich in überschüssigem KJ zum Doppelsalz $HgJ_2 . KJ$ löst. Vf. benutzt als Endpunkt der Rk. den Punkt, wenn gerade alles HgJ_2 zum Doppelsalz gelöst ist. Zur Einstellung der Lsgg. verwendet er eine 2%ige KJ-Lsg., welche er langsam zu einer abgemessenen Menge einer 1%igen $HgCl_2$-Lsg. zutropfen läßt, bis der angegebene Endpunkt eingetreten ist. Ggw. von Farbstoffen (Eosin usw.), NaCl und Vaseline stört die Erkennung des Endpunktes nicht. *Ltm.*

Poul la Cour, Askov bei Vejen, Jütland. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. [D. R.-P. Nr. 148044][3]). — Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch die Anordnung eines Drahtnetzes in den Auslaugezellen dicht über dem Amalgam, welches Netz die darüberstehende und unterhalb des Netzes abziehende Lauge derart trennt, daß diese erst nach und nach, sobald als die unterhalb des Netzes befindliche Lauge abgeleitet wird, ruhig und gleichmäßig auf das Amalgam heruntersinkt. An den Auslaugezellen ist ein in die Höhe verstellbarer, teilweise mit Hg gefüllter und oben mit Abfluß versehener Behälter, welcher durch ein Rohr mit dem unterhalb des Netzes befindlichen Raume kommuniziert, derart angeordnet, daß die Lauge gegen den Druck einer bestimmten Hg-Säule abgeleitet werden kann. *Bsch.*

A. Schüller. Zur Kenntnis der Natriumamalgame[4]). — Vf. hat die Schmelzpunktsdiagramme von *Natriumamalgamen* ausgearbeitet und

[1]) Chem. Soc. Ind. J. 23, 151—154. — [2]) Boll. chim. farm. 43, 424—427; Ref. Chem. Centr. 75, II, 617. — [3]) Patentbl. 25, 355. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 385—399.

aus den in denselben auftretenden Knicken auf bestimmte Verbb. schließen können. Es sind dies folgende: $NaHg_4$, auch darstellbar durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Na und Hg unter Erhitzen auf über 220°, wobei sich die Verb. bei 159° auszuscheiden beginnt; $NaHg_2$, ebenso gewinnbar unter Erhitzung auf über 360°, Verb. scheidet sich von 360° an ab; auch $Na_{12}Hg_{13}$ (227°) läßt sich so darstellen, nicht dagegen NaHg (219°) und Na_3Hg_2 (123°) wegen der bei Ausscheidung dieser Verbindungen auftretenden starken Unterkühlung, welche gleichzeitige Ausscheidung anderer Legierungen bewirkt; Na_5Hg_2 (66,2°) und Na_3Hg (33,9°) lassen sich wieder durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Na und Hg bei sehr langsamer Abkühlung und gutem Umrühren erhalten. Zwei Kryopunkte von eutektischen Legierungen sind noch zu erwähnen: bei — 48,2° erstarrt eine sehr Hg-reiche Schmelze zu einem eutektischen Konglomerat von Hg- und $NaHg_4$-Kristallen, bei 21,4° eine sehr Na-reiche Schmelze zu einem solchen von Na- und Na_3Hg-Kristallen. *Ltm.*

N. A. Puschin. Berichtigung zu der Arbeit [1]) „Über die Legierungen des Quecksilbers“ [2]). — Druckfehlerverzeichnis. *Ltm.*

Alvin J. Cox. Über basische Quecksilbersalze [3]). — Vf. hat auf Grund der Phasenregel einige *Quecksilbersalze* bezüglich ihrer Existenzbedingungen studiert, die sämtlich zunächst abhängig von der Säurekonz. sind, sich aber mit der Temperatur verändern, so zwar, daß die Hydrolyse mit der Temperatur wächst. Er hat die Minimalsäurekonz. festgestellt, welche zur Existenz des betreffenden Salzes genügt, und dabei gefunden, daß eine ganze Reihe in der Literatur aufgeführter basischer Salze Gemische einfacher zusammengesetzter sind. Es existieren nur (die Zahl hinter der Formel ist die Minimalsäurekonz. in Äquivalentnormalität):

$HgCrO_4$: 1,41 (bei 50°) und $3HgO . CrO_3$: 0,00026 (bei 50°);
$Hg(NO_3)_2 . H_2O$: 18,72 (25°) und $3HgO . N_2O_5$: 0,159 (25°);
$HgSO_4$: 6,87 (25°) und $3HgO . SO_3$: 0,0013 (25°); HgF_2 : 1,14 (25°);
$HgNO_3 . H_2O$: 2,95 (25°), $5Hg_2O . 3N_2O_5 . 2H_2O$: etwa 0,293 (25°);
$2Hg_2O . N_2O_5$ (?) : 0,110 (25°), $3Hg_2O . N_2O_5 . 2H_2O$ (?) : 0,0017 (25°);
Hg_2SO_4 : 0,0042 (25°) und $2Hg_2O . SO_3 . H_2O$: 0,00056 (25°).

Hierbei hat sich herausgestellt, daß auch labile Zustände existieren, so daß unter Umständen ein Salz auch bei geringerer Säurekonz. als der minimalen existenzfähig ist, dann wächst aber bei dessen weiterer Hydrolyse die Säurekonz. zunächst wieder, ehe sie weiter fällt, bis zur nächsten Phase des Bodenkörpers. *Ltm.*

H. Ley und Chr. Heimbucher. Über die Quecksilberionenkonzentration in der Kalomelelektrode und die Löslichkeit des Kalomels [4]). — Die durch Leitfähigkeitsmessung des *Kalomels* und durch Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen der Kalomelelektrode und einer angesäuerten $Hg(NO_3)_2$-Lsg. Hg gefundenen Werte der Löslichkeit des Hg_2Cl_2 weichen wegen Hydrolyse des HgCl und der nicht genügend berücksichtigten Berührungsspannungen, entstanden durch überschüssige Säure (in der $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg.), und wegen der Unbestimmtheit der Hg-Ionenkonz. bedeutend voneinander ab. Die Vff. benutzten

---

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **36**, 201—254; JB. f. 1903, S. 678. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 259—260. — [3]) Daselbst **40**, 146—181. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 301—303.

deshalb zu ihren Versuchen das stark dissoziierte und ohne Bildung unl. basischer Salze in verd. Lsg. hydrolytisch gespaltene $Hg_2(ClO_4)_2$, $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 53{,}8$. Durch die Zuckerinversionsmethode wurde der Grad der Hydrolyse einer 0,1 n-$HgClO_4$-Lsg. zu 0,035 gefunden. Unter Zugrundelegung dieses Wertes fanden die Vff. durch Bestimmung der Potentialdifferenz zwischen 0,1 n. E. und

$$0{,}1\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \Big/ Hg \text{ (im Mittel 0,4197)}$$

bzw. zwischen n. E. und

$$0{,}1\ \frac{Hg_2(ClO_4)_2}{2} \Big/ Hg \text{ (im Mittel 0,4719)}$$

die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionenkonz. zu $2{,}0 \cdot 10^{-16}$ bzw. $3{,}5 \cdot 10^{-16}$ und somit die Löslichkeit des Hg_2Cl_2 zu $0{,}8 \cdot 10^{-6}$. Die EMK der $Hg_2(NO_3)_2$-Ketten weicht bedeutend von der der $Hg_2(ClO_4)_2$-Ketten ab. *Ltm.*

M. S. Sherrill. Nachtrag zu meiner Abhandlung[1]) über Quecksilberhaloide[2]). — Vf. berichtigt seine frühere Ansicht, daß HgX_2 wesentlich in die Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und X_2'' gespalten sei, dahin, daß in HgX_2-Lsgg. hauptsächlich die Ionen $HgX^{\cdot}$ und X' anzunehmen sind, wenn man voraussetzt, daß die Leitfähigkeit von HgX_2 in verd. Lsgg. nur auf Rechnung des hydrolytisch abgespaltenen HX zu setzen ist. Dann ist die Konz. von $Hg^{\cdot\cdot}$ = *Konst.*, d. h. sie ist unabhängig von der Gesamtkonz. von HgX_2. Hieraus folgt, daß in gesättigten Mercuro- und Mercurisalzlsgg. $[Hg_2^{\cdot\cdot}] > [Hg^{\cdot\cdot}]$ ist. Gesättigte *Mercurohaloidlsgg.* sind weit von einer Sättigung mit Mercurihaloid entfernt und stellen annähernd äquivalente Lsgg. der letzteren dar, wie sich nach Messungen anderer Autoren auch rechnerisch nachweisen läßt. *Ltm.*

R. Luther. Die Hydrolyse des Quecksilberchlorids. (Bemerkung zur vorstehenden Notiz des Herrn M. S. Sherrill[3]). — Vf. weist zunächst aus Messungen von Ley und Kahlenberg und Morse nach, daß zwar die Hydrolyse von *Quecksilberchloridlsgg.* bedeutend die elektrolytische Dissoziation überwiegt, daß aber die Leitfähigkeit dieser Lsgg. nicht ausschließlich auf Rechnung des hydrolytisch abgespaltenen HCl gesetzt werden darf, wie Sherrill annimmt (siehe vorhergehendes Ref.). Wahrscheinlich geht die Hydrolyse nach der Formel $2HgCl_2 + H_2O = (HgCl)_2O + 2H^{\cdot} + 2Cl'$ vor sich. Durch Zusatz von Cl'-Ionen wird die Konz. der H-Ionen, durch Zusatz von H-Ionen die der Cl'-Ionen zurückgedrängt. Diese Eigentümlichkeit charakterisiert alle elektrolytisch und hydrolytisch schwach dissoziierten Stoffe. *Ltm.*

Henri Vittenet. Über eine neue Ursache der Dissoziation des Mercurichlorids und ihr Einfluß auf die antiseptischen Eigenschaften der Sublimatlösungen[4]). — Wenn Lsgg. von *Quecksilberchlorid* 1:10, die die gleiche Menge NH_4Cl enthalten (Alembrothsches Salz), mit Brunnenwasser zu Lsgg. 1:1000 verd. werden, so bildet sich oft sogleich, oft nach längerer Zeit ein weißer oder gelblicher Niederschlag. Besondere Versuche haben ergeben, daß die im natürlichen W. vorhandenen Bi-

[1]) Zeitschr. physik. Chem. **43**, 705—740; JB. f. 1903, S. 685. — [2]) Zeitschr. physik. Chem. **47**, 103—106. — [3]) Daselbst **47**, 107—112. — [4]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1133—1138.

carbonate (also die vorübergehende Härte des W.) an diesem Phänomen schuld sind. Anwendung von 20 Minuten lang gekochtem W. oder Verwendung von KCl an Stelle von NH_4Cl vermeidet diese Unannehmlichkeit. Ähnliche Niederschläge bilden sich bei Behandlung von Lsgg. des Alembrothschen Salzes mit $NaHCO_3$ und Na_2CO_3. Alle diese Niederschläge werden beim fortgesetzten Waschen mit W. hydrolytisch weiter gespalten. Vf. hat einige derartige Körper analysiert und Formeln, wie $N(HgCl)_3 + 3NH_4Cl$ für die mit wenig W. gewaschenen und $N(HgCl)_3$; $N\begin{smallmatrix}\diagup Hg(OH)_2 \\ \diagdown HgOCl\end{smallmatrix}$ für solche Verbb., die mit viel W. gewaschen wurden, aufgestellt; indessen besitzen dieselben wenig Wert, da die eine für jeden Körper ausgeführte Analyse sehr mangelhaft mit der aufgestellten Formel stimmt. Offenbar ist stets nur ein undefinierter Zwischenzustand festgehalten worden. Derartige Fragen lassen sich überhaupt nur durch experimentelle Anwendung der Phasenregel lösen. *Ltm.*

Hermann Großmann. Über einige Doppelverbindungen des Rubidiums und des zweiwertigen Quecksilbers[1]. — Von den *Doppelsalzen des Quecksilbers mit Rubidium* konnte $HgJ_2 . 3RbJ$ entgegen der Theorie von Ephraïm[2]) über Doppelsalzbildung nicht gewonnen werden. Ist in warmer Lsg. sehr viel RbJ neben wenig HgJ_2 vorhanden, so kristallisiert beim Abkühlen erst RbJ, dann $HgJ_2 . 2RbJ$, welches auch durch Anwendung mol. Mengen der Komponenten entsteht. $HgJ_2 . 2RbJ$, große gelbe, vierseitige Tafeln, ll. in W., die an der Luft matt werden. Gesättigte wäss. Lsg. von HgJ_2 in konz. RbJ-Lsg. gibt beim Abkühlen $HgJ_2 . RbJ$, blaßgelbe, prismatische, rhombische Nadeln, unzers. mit gelber Farbe in A. l. Durch W. wird es zers. unter Abscheidung von HgJ_2. Auf analoge Weise hat Vf. $Hg(SCN)_2 . 2Rb(SCN) . {}^1/_2H_2O$, große, farblose, monokline Tafeln, unzers. ll. in W., und $Hg(SCN)_2 . Rb(SCN)$, lange, farblose, prismatische Nadeln, in A. unzers. l., dargestellt; W. scheidet $Hg(SCN)_2$ ab. Beim Zusammenbringen wäss. Lsgg. von $Hg(CN)_2$ und Rb(SCN) entsteht $Hg(CN)_2 . Rb(SCN)$, kristallisiert aus heißem W. in farblosen, langprismatischen Nadeln. Endlich $Hg(CN)_2$ $C_5H_6N(SCN)$, in heißem W. ll., in kaltem schwerl. farblose Nadeln. *Ltm.*

R. G. van Name. Über die Leitfähigkeit gesättigter wässeriger Lösungen von schwarzem und rotem Quecksilbersulfid[3]. — Vf. nimmt die K_{25} für wäss. Lsgg. des roten und schwarzen *Quecksilbersulfids* der Größenordnung nach zu 0,01 bis $0{,}02 . 10^{-6}$ an. Hierbei ist aber zu bemerken, daß auch bei längerem Schütteln des betreffenden HgS kein Sättigungsgleichgewicht erzielt werden konnte, sondern K stetig langsam anstieg. Die einzelnen erhaltenen Kurven zeigen allerdings gute Übereinstimmung. Beim schwarzen HgS ist noch die Schwierigkeit vorhanden, daß es in festem Zustande ein ganz bedeutendes Leitvermögen besitzt, welches auf K in wäss. Lsg. Einfluß haben kann. *Ltm.*

Prafulla Chandra Rây. Mercurinitrit und seine Zersetzung durch Hitze[4]. — *Mercurinitrit* läßt sich in feinen gelbweißen Nadeln darstellen durch Zusammenreiben von $AgNO_2$ mit $HgCl_2$ unter W.

---

[1]) Ber. **37**, 1258—1260. — [2]) Ber. **36**, 1177—1184, 1815—1824, 1912—1914; JB. f. 1903, S. 252, 253 u. 254. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 108—111. — [4]) Chem. Soc. J. **85**, 523—527; vgl. auch JB. f. 1903, S. 689.

und Verdunsten der vom AgCl befreiten Lsg. im kalten Vakuumexsiccator über H_2SO_4. Es ist nur durch Spuren von $AgNO_2$ verunreinigt. Das Salz zerfließt an der Luft und gibt (auch in trockener Luft) rote Dämpfe ab, durch Hitze wird das Salz sowohl in Lsg. als für sich hauptsächlich nach der Gleichung $Hg(NO_2)_2 = HgNO_3 + NO$, in geringerem Maße nach $Hg(NO_2)_2 = HgO + N_2O_3$ zersetzt. *Ltm.*

Prafulla Chandra Rây. Theorie der Bildung von Quecksilbernitrit und seine Überführung in verschiedene Quecksilbernitrate[1]. — Durch Einw. von HNO_3, der HNO_2 zugesetzt ist, auf Hg entsteht *Mercuronitrit* und W., das Nitrit wird dann teilweise durch HNO_3 in Nitrat und HNO_2 übergeführt. Reine HNO_3 ist wirkungslos. Bei passenden Versuchsbedingungen stellt sich ein Zustand her, in welchem die durch HNO_2 gebildete Nitritmenge gerade durch die von HNO_3 zers. aufgewogen wird. Es folgt für einige Zeit eine Anhäufung von Nitrit, während der die Nitritbildung von HNO_3 herrührt. Während dieses Vorganges bleibt die HNO_2-Menge unverändert. Bei einer Versuchstemperatur von 35° sind $HgNO_2$ und $HgNO_3$ in mol. Verhältnis anwesend. — Die basische Konstitution von Marignacs Mercuronitraten entspricht dem Verhalten von *Mercurinitrit*, welches selbst von Mercuronitrit abgeleitet ist. Die Bildung von Hemihydroxymercuronitrat entspricht der Gleichung: $2Hg_2(NO_3)_2 + 2Hg + Hg_2(NO_2)_2 + 2H_2O = 4HO.Hg_2NO_3 + 2NO$. Zwei Oxymercuronitrate stammen von dem Mercuronitrit durch Einw. des Mercurinitrits. Direkte Oxydationswirkung, sei es durch HNO_3 oder durch Luft, ist unnötig für die Bildung von Mercuro- und Mercurinitraten, welche in einer salpetersauren Hg-Lsg. allmählich entstehen. *Ba.*

E. Holdermann. Über Hydrargyrum oxycyanatum[2]. — Vf. hat die älteren Vorschriften zur Darst. von *basischem Mercuricyanid* nachgeprüft und findet, daß in diesen die in der Lsg. von $Hg(CN)_2$ aufzulösende Menge HgO stets zu hoch angegeben wurde, indem dem löslichen basischen Mercuricyanid die nach dem Vf. falsche Formel $HgO.Hg(CN)_2$ beigelegt worden ist. Er hat quantitativ geprüft, wieviel HgO eine Lsg. von $Hg(CN)_2$ aufzunehmen imstande ist, und kommt zu dem Resultat, daß auch bei wechselnder Konz. dieser Lsg. auf 3 Moll. $Hg(CN)_2$ 1 Mol. HgO komme, so daß dem löslichen basischen Mercuricyanid die Formel $HgO.3Hg(CN)_2$ zuzuschreiben wäre. Die Analyse des durch Kristallisation der filtrierten Lsg. erhaltenen Prod. bestätigt diese Formel. Schließlich gibt Vf. noch eine eingehende Vorschrift zur Darst. des als Desinfektionsmittel verwendeten Körpers. *Ltm.*

Helbig. Pharaoschlangen[3]. — Die von Wöhler zuerst beobachtete Eigenschaft des *Rhodanquecksilbers*, beim Verbrennen sich zu einem wurmartigen Gebilde aufzublähen, ist kaufmännisch verwertet worden, und man hat dieses Präparat mit und ohne Zusätze unter dem Namen „Pharaoschlangen" in den Handel gebracht. Wegen der Giftigkeit dieses Hg-Präparates ist von verschiedenen Seiten vor diesem Spielzeuge gewarnt worden, und man hat Ersatzmittel dafür in den Handel gebracht, von denen Vf. besonders die sog. Emser Pastillen erwähnt.

---

[1]) Chem. News 91, 289—290. — [2]) Arch. Pharm. 242, 32—36. — [3]) Pharm. Centr.-H. 45, 51—53.

An Stelle der Emser Pastillen können auch Pastillen verwendet werden, die aus 0,1 g $NaHCO_3$, 0,9 g Zucker und 0,03 g Tragant hergestellt sind. *Tr.*

L. Vanino. Zum Kapitel „Pharaoschlangen" [1]). — Vf. teilt auch seine Erfahrungen über die Ausgangsmaterialien zur Darst. dieses Spielzeuges mit. Nach Vf. sind die Emser Pastillen bzw. der im vorstehenden Referate mitgeteilte Ersatz die einfachsten Surrogate. Sehr effektvoll sind Präparate, die aus wenig Rhodanquecksilber und Ammoniumdichromat mit oder ohne Pikrinsäurezusatz bereitet sind. *Tr.*

Silber.

J. Thallwitz. Ein bequemes Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber [2]). — Nach der Gleichung $2\,AgCl + Na_2O_2 + C_2 = 2\,CO + 2\,NaCl + 2\,Ag$ erhält man regulinisches *Silber*, wenn man zunächst Na_2O_2 mit Holzkohlenpulver mischt, hierauf das trockene AgCl schichtet und dann vorsichtig eine homogene Mischung herstellt, worauf unter Selbstentzündung Metallabscheidung erfolgt. *Ltm.*

Edward Matthey. Silberprobeplatten (Trial-Plates) von konstantem Feingehalt [3]). — Größere *Silberplatten*, welche in allen ihren Teilen gleichen Feingehalt aufweisen, zu gießen, war bisher nicht gelungen. Eine Verbesserung hatte Vf. durch Kühlung der Form mit Eis oder Kältemischung erzielt. Sehr gute Resultate hat nun Vf. dadurch gewonnen, daß er, ohne die Form besonders mit Eis zu kühlen, das geschmolzene Metall durch eine in der Form angebrachte kleine Kammer, welche am Boden der hohen Form mündet, eingießt, so daß dasselbe immer bis auf den Boden gelangt und von dort aus nach oben nach und nach die Form erfüllt. Man kann auf diese Art 8 bis 10 kg schwere Platten von ganz gleichmäßiger Zus. gießen. *Ltm.*

W. Pfanhauser. Stromausbeute bei elektrolytischen Silberbädern für Starkversilberung [4]). — Widerspruch des Vfs. gegen die Langbeinsche Kritik [5]), daß die Stromausbeute in technischen Ag-Bädern nicht, wie Vf. darlegte, 100 Proz., sondern nur 98 Proz. betrüge. Vf. beweist durch mehrfache Versuche teils mit unbewegter Pt-Kathode, teils mit bewegter (hier ist wegen des zeitweiligen Herausragens der Kathode aus dem Bade und des infolgedessen durch Einw. des Luft-O wieder in Lsg. gegangenen Ag eine Korrektur anzubringen), daß in der Tat die Stromausbeute mindestens 99,9 Proz. beträgt. *Ltm.*

W. Pfanhauser. Stromausbeute bei bewegten Kathoden in cyanidhaltigen Silberbädern [6]). — Vf. hat die Bestimmung der Stromausbeute bei der *Versilberung* an bewegten Kathoden wiederholt (siehe das vorhergehende Ref.) mit der Verbesserung, daß die Kathoden nur in geringstem Maße mit der Luft in Berührung kommen konnten, und hat festgestellt, daß in der Tat über 99 Proz. Stromausbeute erzielt werden. *Ltm.*

---

[1]) Pharm. Centr.-H. **45**, 235—238. — [2]) Zeitschr. physik. u. chem. Unterr. **17**, 224; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 634. — [3]) Lond. R. Soc. Proc. **73**, 124—127. — [4]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 68—70. — [5]) Daselbst **9**, 979; JB. f. 1903, S. 704. — [6]) Zeitschr. Elektrochem. **10**, 101.

A. Chassevant. Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers [1]). — Vf. weist die Ansicht Hanriots [2]) zurück, daß das *kolloidale Silber* als ein komplexes Salz der Collargolsäure aufzufassen sei, indem er das nach Carey Lea gewonnene Prod. auf sein Verhalten Elektrolyten gegenüber nochmals untersucht und feststellt, daß nur ganz geringe Mengen Na_2CO_3 nötig sind, um aus dem flüssigen Ag-Hydrosol das Gel zu fällen, während Hanriot behauptet hatte, daß nur konz. Na_2CO_3-Lsg. fällend wirkt. Vf. fand weiter, daß kolloidales Ag auch in verd. Essigsäure l. ist, während Hanriot angibt, daß diese ausfällend auf das Collargol einwirke. Vf. faßt überhaupt mit Recht alle Fällungserscheinungen am kolloidalen Ag als im vollsten Einklange stehend mit den gleichen Erscheinungen an anderen Hydrosolen auf, indem gewiß von den ausfallenden Gelen oft Teile des fällenden Elektrolyten [beim kolloidalen Ag z. B. aus $CuSO_4$ etwas $Cu(OH)_2$] festgehalten werden, diese aber in ganz wechselndem Verhältnis zum Silbergehalt des Hydrosoles stehen, somit also von einer Umsetzung des collargolsauren Ammoniums mit Metallsalzen zum collargolsauren Salze des betreffenden Metalls keine Rede sein kann. Leider sind die Ausführungen des Vfs. Hanriot gegenüber deshalb nicht ganz stichhaltig, weil letzterer das Präparat des Handels, Collargol, welches nicht nach Carey Lea, sondern mit Hilfe eines organischen Kolloids (Eiweißderivates?) dargestellt worden ist, zu seinen Untersuchungen verwendete, während Vf. das Carey Leasche Silber prüfte, eine traurige Folge der nicht genug zu tadelnden Handelsnamen. Trotzdem sind die Schlußfolgerungen vollkommen auch auf das Collargol übertragbar, wie Referent in einem Aufsatz über kolloidales Ag [3]) ausführlich gezeigt hat. *Ltm.*

A. Chassevant. Darstellung und Eigenschaften des reinen kolloidalen Silbers [4]). — Vf. hat reines *kolloidales Silber* gewonnen, indem er das nach Carey Lea dargestellte Hydrosol mehrere Male nach der Schneiderschen Methode reinigte. In reinem Zustande 96,59 Proz. Ag enthaltend, ist das flüssige Hydrosol sehr beständig, während das unreine ziemlich rasch in das Gel übergeht. Das feste, feuchte, noch unreine Hydrosol läßt sich durch A. konservieren. Das reine, feste, feuchte Hydrosol löst sich in A. nur dann, wenn er W.-haltig ist, auch in Glycerin von 30° ist es l. Dasselbe läßt sich für sich nicht trocknen, ohne in das Gel überzugehen, dagegen wohl bei Ggw. von beständigen, namentlich organischen Kolloiden. *Ltm.*

Hanriot. Über kolloidales Silber [5]). — Vf. hält gegenüber den Ausführungen von Chassevant [6]) seine Ansicht aufrecht, daß alle Arten des *kolloidalen Silbers* Salze komplexer Silberverbb. seien, und führt alle [nicht stichhaltigen (siehe Entgegnung des Ref. [7])] Argumente, die er schon früher ausgesprochen hatte [8]), nochmals an. Hauptsächlich ist es die Fällung einer Collargollsg. durch Säuren, die Unlöslichkeit dieses Niederschlags in W., dagegen die Löslichkeit in Alkalien, die

[1]) Bull. soc. chim. [3] 31, 6—11. — [2]) Daselbst 29, 814—822; Compt. rend. 136, 1448—1449; 137, 122—124; JB. f. 1903, S. 694. — [3]) J. pr. Chem. 68, 357—368; JB. f. 1903, S. 695. — [4]) Bull. soc. chim. [3] 31, 11—13. — [5]) Daselbst, S. 573—575. — [6]) Vgl. die vorigen Referate. — [7]) J. pr. Chem. 68, 357—368; JB. f. 1903, S. 695. — [8]) Bull. soc. chim. [3] 29, 814—822; Compt. rend. 136, 1448—1449; 137, 122—124; JB. f. 1903, S. 694.

Ausscheidung eines Niederschlags aus der Collargollsg. durch Schwermetallsalze, deren Kation auch im Niederschlag nachzuweisen ist, die ihn in seiner Ansicht bestärken. *Ltm.*

J. C. Blake. Notiz über die Zusammensetzung von Bredigs Silberhydrosol[1]). — Wenn man in A. Silberelektroden eintaucht, ohne daß bei 110 Volt ein Lichtbogen unter der Fl. gebildet wird, so tritt keine Wirkung ein, wohl aber entsteht nach Bildung des Lichtbogens ein schwarzes *Alkosol des Silbers* durch Zerstäubung der Kathode. Anders verhalten sich Ag-Elektroden in W. Ohne Lichtbogen tritt bei 110 Volt und 4 Amp. hauptsächlich Erosion der Anode unter Bildung von Silbersuperoxyd ein, während an der Kathode sich ein gelbgrauer Schlamm von Silber abscheidet, von dem aus sich gelbe Wolken in die Lsg. verbreiten, die als Hydrosol in derselben bleiben, während die Lsg. alkalische Rk. annimmt. Auch bei Lichtbogenbildung wird die Lsg. alkalisch, und der gebildete schwarze Niederschlag verliert beim Glühen an Gew. Hieraus schließt der Vf., daß auch bei Bredigs[2]) Versuchen zur Darst. des *Silberhydrosols* Ag-Verbb. entstanden sind. *Ltm.*

A. W. Dumansky. Koagulierung des kolloidalen Silbers[3]). — Vf. fand, daß die Zus. des Niederschlags, welcher bei Zusatz von Elektrolyten zu *kolloidalem Silber* erhalten wird, von der chemischen Natur der Elektrolyte abhängig ist. Die Ag-Lsgg. wurden nach der Vorschrift von Carey Lea dargestellt und gereinigt und enthielten stets Beimengungen von Fe. Die ausfällenden Elektrolyte müssen in 2 Gruppen eingeteilt werden. I. Solche Oxydsalze, welchen Oxydulsalze entsprechen, z. B. $HgCl_2$, $CuCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$ usw. II. Oxydsalze, von denen keine Oxydulstufen bekannt sind, wie NaCl, $CuSO_4$, $Ni(NO_3)_2$ usw., sowie auch Oxydulsalze. Die Salze der Gruppe I gehen bei der Koagulierung in Oxydulsalze über, z. B. $Ag + HgCl_2 = AgCl + HgCl$. Diejenigen der Gruppen II aber werden entweder bis zum Metall reduziert oder koagulieren das Ag, indem sie ihm einen Teil ihres Säurerestes übergeben oder, endlich, fällen das Ag und das ihm beigemengte Fe, ohne selbst verändert zu werden. *Lw.*

C. Hoitsema. Über eine angebliche Änderung der Volhardschen Silberbestimmung[4]). — Rose hatte vorgeschlagen[5]), zur Erzielung genauer Resultate die *Silberbestimmung* mit NH_4SCN nicht in der Flüssigkeit samt Niederschlag zu beenden, sondern bei Herannahen des Titrationsendpunktes das AgSCN abzufiltrieren und im Filtrat weiter zu titrieren bis zum Eintritt der Farbenreaktion mit Eisenalaun. Vf. weist nun nach, daß wohl die Erkennung des Endpunktes hierdurch schärfer wird, daß aber das Resultat trotzdem falsch ist, da man im ganzen zu wenig NH_4SCN verbraucht, wie man leicht erkennen kann, wenn man etwas mehr Silber einwägt, als bei der regelmäßigen Probe angewendet wurde (bei Münzuntersuchungen 1000 mg). Hiermit fällt das Rosesche Verfahren, und es bleibt als das genaueste Ag-Bestimmungsverfahren das von Gay-Lussac, modifiziert von Mulden und Stas. Die Ungenauigkeit hat wahrscheinlich ihren Grund in der

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 69—71; Sill. Amer. J. [4] **16**, 431—432. — [2]) Zeitschr. angew. Chem. **11**, 951; JB. f. 1898, S. 183 u. Anorganische Fermente, Leipzig 1901. — [3]) J. russ. phys.-chem. Ges. **36**, 465—468. — [4]) Zeitschr. angew. Chem. **17**, 647—650. — [5]) Chem. Soc. J. **77**, 232 (1900).

Adsorption eines Teiles der gelösten Verbb. durch den AgSCN-Niederschlag. Auch überschüssiges NH_4SCN wird teilweise von dem Niederschlag absorbiert. Da man das Gleichgewicht zwischen AgSCN, fest und in Lsg., unter dem Einflusse von beiden zusammensetzenden Ionen noch nicht kennt, können auch noch andere Umstände mitsprechen. *Ltm.*

Robert Henry Aders Plimmer. Trennung und Bestimmung von Silbercyanid und Silberchlorid [1]). — Vf. benutzt zur Trennung von *Silbercyanid* und *Silberchlorid* die Zers. des AgCN durch verd. HNO_3 in der Hitze, indem er den gebildeten HCN in $AgNO_3$-Lsg. auffängt und wieder als AgCN bestimmt. Merkwürdigerweise entsteht bei dieser Operation auch bei wechselnden Mengen AgCN ein Minus von durchschnittlich 0,004 g, vielleicht hervorgerufen durch die Zers. der HCN durch die bei der langen Dauer der Dest. sich konzentrierende HNO_3. Die zurückbleibende Menge AgCl erleidet dagegen keine Veränderung, so daß diese in Gemengen von AgCN und AgCl nach der Dest. mit verd. HNO_3 direkt, AgCN aus der Differenz bestimmt werden kann. *Ltm.*

L. Baekeland. Eine praktische Methode, die Silbermenge in photographischen Papieren zu bestimmen [2]). — Die Methode, das photographische Papier zu veraschen und in der Asche *Silber* zu bestimmen, ist sehr umständlich. Vf. schlägt folgende elektrolytische Methode vor: In einem Becherglase von 500 ccm Inhalt werden als Kathode und Anode 2 Platinbleche von 10 qcm Fläche an einem Pt-Draht aufgehängt. Das Becherglas wird bis zu 3 cm vom Rande mit 5 %iger KCN-Lsg. gefüllt und eine bestimmte Menge Papier in diese Lsg. gebracht. Der Einfachheit wegen nimmt man eine auf Handelsform geschnittene Papiermenge, z. B. 6 Blatt 9×12 cm, welche gut zerkleinert werden. Es wird mit einem Strom von 2,1 bis 1,8 Volt elektrolysiert. Wichtig ist, nur Ströme von niederer Spannung anzuwenden, da sonst das Ag sich nicht als kompakte Masse auf der Kathode abscheidet. Deshalb dürfen 2 Volt nicht wesentlich überschritten werden. Ehe die Kathode gewogen wird, spült man sie mit H_2O gut ab, trocknet zuerst mit weichem Filtrierpapier und endlich bei erhöhter Temperatur. *Bsch.*

L. L'Hôte. Über Gegenwart und Nachweis von Cadmium in Silberwaren [3]). — Um die beiden *Silbersorten*, wie sie zur Herstellung von Silbergeräten in Frankreich verwendet werden (die eine enthält 950 Prom. Ag und ist weiß, die andere enthält 800 Prom. Ag und hat einen leichten gelblichen Schein) zu unterscheiden, wird ein Tropfen einer Lsg. von 1 g Ag_2SO_4 in 200 ccm W. und 1 ccm H_2SO_4 auf die blankpolierte Metallfläche gebracht, wodurch die Fläche der ersten Legierung nicht verändert wird, während die der zweiten opalisierend erscheint. Bei Legierungen, die an Stelle eines Teiles des Cu neuerdings Cd enthalten, wodurch dieselben rein weiß bleiben, versagt dieses Mittel. Man erkennt aber die Ggw. von Cd an der Bildung von braunem CdO beim Kupellieren oder Schmelzen vor dem Lötrohre. *Ltm.*

C. Paal und Franz Voss. Über kolloidale Silbersalze [4]). — Mit Hilfe von *Lysalbin*- und *Protalbinsäure* [5]) ist es Vff. gelungen, eine

---

[1]) Chem. Soc. J. **85**, 12—16. — [2]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. IV, 378—380. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. **9**, 241—242; Ref. Chem. Centr. **75**, II, 732—733. — [4]) Ber. **37**, 3862—3881. — [5]) Ber. **35**, 2195.

ganze Reihe von Silbersalzen als Hydrosole darzustellen. Ebenso wie protalbin- bzw. lysalbinsaures Silber mit Natronlauge Ag_2O als Hydrosol geben, gemischt mit den Natriumsalzen der entsprechenden Säuren, so lösen sich die Silbersalze auch in Na_2CO_3-Lsg. auf. Hierbei entsteht aber nicht das gleiche Prod. wie mit Natronlauge, wie zu erwarten wäre, wenn die Ansicht, daß es sich um komplexe Verbindungen des Silbers mit den Eiweißspaltungsprodd. handele, richtig wäre. Es bildet sich vielmehr das *Hydrosol des Silbercarbonats*, eine im auffallenden Lichte milchweiße, im durchfallenden klar gelbbraune Flüssigkeit. Das *Hydrosol des Silberphosphats* entsteht durch Zusatz von $AgNO_3$ zu einer mit überschüssigem Natriumphosphat versetzten Lsg. von lysalbinsaurem Natrium als gelbliche Milch. Das *Hydrosol des Silbersulfids* bildet sich durch Wechselwirkung zwischen protalbin- oder lysalbinsaurem Silber und $(NH_4)_2S$ als schwarze, undurchsichtige Flüssigkeit. Die *Hydrosole der Halogensilber* endlich entstehen durch Behandlung des Ag_2O-Hydrosoles mit NaCl- bzw. NaBr- bzw. NaJ-Lsg. als bläulichweiße bis gelbe, milchartige Flüssigkeiten. Sämtliche so dargestellte flüssige Hydrosole, Gemische von kolloidalem Silbersalz mit den Natriumsalzen der Eiweißspaltungsprodd., lassen sich durch Dialyse weitgehend von Elektrolyten befreien und dann durch vorsichtiges Eindunsten zunächst auf dem Wasserbade, dann im schwach erwärmten Vakuum in feste Hydrosole verwandeln, die sich auch nach jahrelanger Aufbewahrung noch in Wasser lösen. Ag_2S, AgCl, AgBr, AgJ lassen sich in Gemisch mit lysalbinsaurem Natrium noch dadurch an Silbersalz anreichern, daß man das flüssige Hydrosol mit verd. Säure in das Gel (Gemisch des Silbersalzes mit freier Lysalbinsäure) verwandelt, wobei etwas Lysalbinsäure in wahrer Lsg. bleibt, und das ausgewaschene Gel wieder mit etwas Natronlauge in das flüssige Hydrosol verwandelt. *Ltm.*

G. Bodländer und W. Eberlein. Über einige komplexe Silbersalze [1]. — Nach der von einem der Vff. ausgearbeiteten Methode wurden mittels Konzentrationsketten die Formeln der komplexen Salze bestimmt, die aus *Jodsilber* und Jodkaliumlsg., *Rhodansilber* und Rhodankaliumlsg. und *Silbercyanid* und Cyankaliumlsg. entstehen. Ferner wurden die Dissoziationskonstanten und die freien Bildungsenergien der Komplexsalze ermittelt. Bei allen Versuchen wurde der Sauerstoff der Luft sehr sorgfältig ausgeschlossen. Für Jodsilber-Jodkaliumlsg. wechseln die Komplexe je nach der Konz. der KJ-Lsg. von $K_2Ag_2J_4$ bis $K_5Ag_2J_7$. Für den letzten Komplex beträgt die Dissoziationskonstante $3{,}17 . 10^{-30}$, ein Wert, der mit früher auf anderem Wege ermittelten Zahlen gut übereinstimmt. Die freie Bildungsenergie berechnet sich für diesen Komplex zu $39\,200 + 1340\, lg \frac{[J']^7 . [Ag^{\cdot}]}{[Ag_2 J_7''''']}$ cal. In Rhodanidlsgg. wurden zwei Komplexe nachgewiesen, $KAg(CSN)_2$ und $K_3Ag(CSN)_4$. Die untere Grenze, bei der der zweite Komplex zuerst auftritt, liegt bei einer 0,2 KSCN-Lsg. Die Dissoziationskonstanten der beiden Komplexe betragen $1{,}67 . 10^{-10}$ und $7{,}3 . 10^{-12}$. Die freie Bildungsenergie eines Grammions $[Ag(CSN)_2']$ bzw. $[Ag(CSN)_4''']$ aus den Ionen beträgt

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 197—239; vgl. auch JB. f. 1903, S. 247 u. 698 f.

$$13000 + 1340\, lg \frac{[Ag^{\cdot}] . [CSN']^2}{[Ag(CSN)_2]} \text{ bzw. } 14850 + 1340\, lg \frac{[CSN']^4 . [Ag^{\cdot}]}{[Ag(CSN)_4''']} \text{ cal.}$$

Bei den Cyansalzen ist die Formel des Komplexes in Lsgg. mit weniger als 0,05 Mol KCN im Liter $[AgCN_2']$, in höheren Konzz. $[AgCN_3'']$, vielleicht auch teilweise $AgCN_4'''$. Die Dissoziationskonstante des zweiten Komplexes ist $1{,}13 . 10^{-22}$. Vff. schließen aus ihren Messungen, daß das Silbercyanid nicht die Formel AgCN, sondern $Ag(AgCN_2)$ wenigstens in wässerigen Suspensionen besitzen muß. Ferner berechnen sie aus den Zahlen für die freie Bildungsenergie, daß eine merkliche Auflösung des Silbers in den untersuchten Lsgg. unter Abscheidung von Wasserstoff nicht vor sich gehen kann. Die Tendenz zur Komplexbildung wächst bei den Silbersalzen vom Cl über Br, CSN, J zum CN. *Fu.*

J. Gaedicke. Über Doppelsalze von Silber- und Natriumthiosulfat[1]). — Es waren bisher nur zwei *Doppelsalze* des *Silberthiosulfats* und *Natriumthiosulfats* bekannt, welche von Lenz hergestellt und analysiert waren. Vf. hat eine ganze Reihe solcher Doppelsalze hergestellt, welche in Zus. und Eigenschaften variieren, je nach der Ag-Verb., aus der sie hergestellt sind. Es wurden folgende Verbb. erhalten: Aus $AgNO_3$: 1. $Ag_2S_2O_3 + Na_2S_2O_3 + 2H_2O$, unbeständig, 2. $Ag_2S_2O_3 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O$; aus AgCl: $Ag_2S_2O_3 + 4Na_2S_2O_3 + 5H_2O$; aus AgBr: $Ag_2S_2O_3 + 6Na_2S_2O_3 + 6H_2O$; aus AgJ: $Ag_2S_2O_3 + 9Na_2S_2O_3 + 32H_2O$, unbeständig; aus $AgNO_3$: 1. $Ag_2S_2O_3 + 4Na_2S_2O_3 + 7H_2O$, 2. $Ag_2S_2O_3 + 7Na_2S_2O_3 + 9H_2O$ (?), sehr unbeständig; aus AgBr + 2KBr: $2Ag_2S_2O_3 + 9Na_2S_2O_3 + 12H_2O$; aus AgBr + 6KBr: $Ag_2S_2O_3 + 5Na_2S_2O_3 + 6H_2O$. Es ist wahrscheinlich, daß die Ggw. von KJ die Lösungsfähigkeit des $Na_2S_2O_3$ für AgJ noch bedeutend mehr herabsetzen wird, als es KBr beim AgBr tut. Da nun die meisten Emulsionen auf Trockenplatten des Handels einen gewissen AgJ-Gehalt haben, so werden die Fixierbäder im Gebrauch rascher unbrauchbar, als es nach ihrem Ag-Gehalt der Fall sein sollte, weil der sich ansammelnde Br- und J-Gehalt ihre Lösungsfähigkeit für die Silberhaloide herabdrückt. Die Unbeständigkeit der Doppelsalze aus $AgNO_3$ ergibt für den Auskopierprozeß die Regel, daß alles freie $AgNO_3$ vor dem Fixieren zu entfernen, am besten in AgCl (durch NaCl) zu verwandeln ist. Die Unhaltbarkeit gewisser Celloidinbilder, die im Tonfixierbade getont sind, beruht vielleicht darauf, daß sie ohne genügende Waschung und ohne vorherige Behandlung mit NaCl in das Bad gebracht sind. *Bsch.*

J. Cavalier. Über das saure Pyrophosphat des Silbers[2]). — Vf. hat das *saure Silberpyrophosphat*, $Ag_2H_2P_2O_7$, weißes, kristallinisches Pulver, erhalten durch Lösen von $Ag_4P_2O_7$ in überschüssiger $H_4P_2O_7$ unter Erwärmung. Die Masse wird beim Abkühlen dickflüssig und scheidet nach dem Eingießen in Eiswasser und Zusatz von A. und Ä. das saure Salz ab. Ein Salz, $2(Ag_2H_2P_2O_7) . HPO_3$, welches Hurtzig und Geuther[3]) aus der Mutterlauge des einfachen sauren Salzes, erhalten durch 14 tägiges Erhitzen von $Ag_4P_2O_7$ mit konz. H_3PO_4, durch Zusatz von A. gewonnen haben, hat Vf. nicht darstellen können. $Ag_2H_2P_2O_7$

[1]) Ber. V. Kongr. angew. Chem. IV, 416—421. — [2]) Compt. rend. 139, 284—286. — [3]) Ann. Chem. 111, 159.

wird bei 150° weich und schm. gegen 240°, indem es langsam W. verliert und in $AgPO_3$ übergeht. Kaltes W. zers. es zu $Ag_4P_2O_7$ und $H_4P_2O_7$. Alkaliorthophosphate bilden gelbes Ag_3PO_4 und freie $H_4P_2O_7$. Jodalkyle wirken unter Bildung von Pyrophosphorsäureestern und AgJ ein. *Ltm.*

B. M. Margosches. Beiträge zur Kenntnis des Silbermonochromats. [1. Mitteilung] [1]). — Vf. hat festgestellt, daß im allgemeinen die feuchte, rote Modifikation des *Silberchromats*, Ag_2CrO_4 (am einfachsten dargestellt durch Fällen einer konz. Lsg. von $AgNO_3$ mit K_2CrO_4), vielleicht wegen Vorhandenseins von Ag-Ionen am reaktionsfähigsten ist, die trockene Verb. schon weniger und langsamer in Rk. tritt, endlich die kristallisierte, grüne Modifikation (entstanden durch Kochen von $Ag_2Cr_2O_7$ mit H_2O oder Verdunstenlassen des NH_3 aus einer Lsg. von $Ag_2Cr_2O_7$ oder Ag_2CrO_4 in NH_3) nur geringe Reaktionsfähigkeit zeigt. Das rote, undeutlich kristallisierte oder amorphe, feuchte Ag_2CrO_4 ist in kaltem W. sehr wl., die Löslichkeit nimmt aber mit der Temperatur rasch zu, es löst sich in der Hitze in NH_3 (D. 0,94), die Lsg. scheidet beim Abkühlen gelbe Kristalle von $Ag_2CrO_4 . 4NH_3$ aus. Ag_2CrO_4 verwandelt sich mit kalter, konz. NH_3 in dieselbe Verb., die sich bei W.-Zusatz löst. KOH wandelt Ag_2CrO_4 in Ag_2O um, Alkalihalogenide vollständig in Silberhalogenid. NH_4NO_3 löst in der Hitze etwas Ag_2CrO_4, $Mg(NO_3)_2$ und KNO_3 schon, wenn auch in geringem Maße, in der Kälte. In verd. Lsgg. von $AgNO_3$ und K_2CrO_4 ist Ag_2CrO_4 ganz unl., da durch diese Salze die $Ag^{\cdot}$- bzw. CrO_4''-Ionen vermehrt werden. Von Na_2HPO_4, namentlich wenn dasselbe im Überschusse vorhanden ist, wird Ag_2CrO_4 zersetzt. *Ltm.*

Otto Mayer. Berichtigung [2]). — Prioritätsstreitigkeit mit Autenrieth über Darst. des kristallisierten *Silberdichromats*. *Ltm.*

Gold.

J. Loevy. Die wichtigsten Fortschritte in der Metallurgie des Goldes am Witwatersrand während der letzten fünf Jahre [3]). — Das Sortieren der *Golderze*, um das taube Gestein abzusondern, vor der Verpochung hat man in einigen Minen aufgegeben, sonst geschieht es auf maschinellem Wege. KCN wird bei der Amalgamation nicht verwendet, da sonst Au gelöst wird und mit in das wegfließende Pochwasser gelangt, dagegen benutzt man es nach Bettel nach vorheriger Anwendung von $Hg(NO_3)_2$-Lsg., um von den Amalgamationsplatten die der Amalgamierung nachteiligen Cu-Salze zu entfernen. Ein Zusatz von Kalk wirkt neutralisierend und gleichzeitig fällend auf fein suspendierte Au-Teilchen ein, die sonst der Amalgamation entzogen würden. Das Pochwasser soll nicht stark, namentlich nicht mit Ammoniumsalzen verunreinigt sein und am besten eine Temperatur von 20 bis 25° besitzen. Die Chlorierung hat am Rande immer mehr abgenommen und wird nur auf die Pyrite (Concentrates) angewendet. Zur Cyankaliumlaugung der Sande werden die Laugen jetzt vorteilhaft auf 35 bis 40° (nicht höher!) erwärmt. Die Lüftung zur Zuführung von Sauerstoff geschieht durch Einpressen von Luft in den Laugebrei; in manchen Fällen genügt

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 68—84. — [2]) Ber. 37, 4646. — [3]) Chemikerzeit. 28, 270—271 u. 292—293.

auch einfaches Überpumpen des Breies aus einem in den anderen Bottich mit Hilfe von Centrifugalpumpen. Die Laugung der Schlämme geschieht allgemein nach dem Williamsschen Dekantationsverfahren. Die Zinkfällung kann nur bei verhältnismäßig starken Laugen angewendet werden. Die Fällung mit durch Bleiacetatlsg. verbleitem Zink, welche infolge Bildung einer elektrolytischen Kette auch für sehr schwache Laugen anwendbar ist, scheint ein starker Konkurrent für die elektrolytische Fällung zu werden. Die Röstung des bei der Fällung entstehenden Zinkgoldschlammes ist mit Au-Verlusten verknüpft, besser wird derselbe entweder mit H_2SO_4 ausgezogen und der Rückstand mit Flußmitteln verschmolzen, oder direkt nach Art der Tiegelschmelzprobe mit PbO, Schlacken und Reduktionsmitteln geschmolzen, endlich das PbO abgetrieben; auch Behandlung mit MnO_2, NaCl und H_2SO_4 ist vorgeschlagen worden. Zur Bestimmung des Au-Gehaltes in den Schlämmen kann nach Vf. nur dann die Tiegelschmelzprobe (*nicht* im Graphittiegel) ohne Verlust angewendet werden, wenn man der Schmelze Na_2CO_3, PbO und Weinstein zusetzt, wobei ein feiner Regen von Bleitröpfchen die Schmelze von oben nach unten durchdringt, und dadurch auch das staubförmige Au vom Pb aufgenommen wird. Freier Sauerstoff wird in den Cyanidlaugen nach Beseitigung des KCN durch $ZnSO_4$ mit Hilfe von KJ, $NaNO_2$ in saurer Lsg. bestimmt, Sulfid nach Vf. kolorimetrisch mit Nitroprussidnatrium. Die alte Verdampfungsmethode zur Au-Bestimmung in den Cyanidlaugen ist sehr genau, aber etwas zeitraubend, man hat deshalb die nicht so genauen Methoden der Fällung mit $AgNO_3$ und Kupellation, der Fällung mit $CuSO_4$ und Na_2SO_3 mit nachfolgender Ansiedung und Kupellation, endlich eine kolorimetrische Methode mit Bildung von Cassius' Goldpurpur vorgeschlagen. Die Feingehaltsbestimmungen des ausgebrachten Goldes geschehen nach einer von einer Kommission genau vorgeschriebenen Kupellationsmethode. *Ltm.*

H. W. Wallis, Fulse Hill, England. Verfahren zum Gewinnen der Edelmetalle aus edelmetallhaltigen Erzen. [D. R.-P. Nr. 150640][1]). — Das zerkleinerte Erz wird mit entsprechenden Mengen pulverförmiger Oxyde bzw. Oxydhydrate oder Carbonate von Ca oder Mg nach event. Brikettieren ausgeglüht. Das Glühen dieser Erzmischung kann, je nachdem man reines Metall oder die oxydierten Erzprodd. zu gewinnen wünscht, auf zweierlei Weise ausgeführt werden. Im ersteren Falle muß der Zutritt von O zu dieser Mischung des Erzes mit alkalischen Erden tunlichst dadurch beschränkt werden, daß ein übermäßiger Luftzutritt verhindert wird. Wenn die hierzu erforderlichen Vorsichtsmaßregeln innegehalten werden, so gewinnt man die Edelmetalle, sowie die nur wenig oxydierbaren Metalle der Pt-Gruppe in elementarem Zustande; dasselbe ist mehr oder weniger der Fall mit Ni, Pb, Cu, Bi usw., welche leicht reduzierbar sind und leicht den S abgeben. Die Edelmetalle werden nach der Röstung durch Amalgamieren gewonnen und sind hierfür durch die vorgeschriebene Art des Röstens vorzüglich vorbereitet, so daß das Amalgamieren schnell und glatt erfolgt. Will man die oxydierten Prodd. des Erzes gewinnen, so muß die Oxydation der Erzmischung nach den bekannten Verfahren durch Erhitzung und Luft-

[1]) Patentbl. 25, 795.

zufuhr nach Möglichkeit erleichtert werden; aber auch in diesem Falle werden die Edelmetalle, sowie die Metalle der Pt-Gruppe, ebenso Ni in metallischem Zustande gewonnen, während fast alle übrigen Metalle oxydiert werden. *Bsch.*

H. L. Sulman und H. F. Kirkpatrick, London. Verfahren und Vorrichtung zur Gewinnung von Edelmetallen aus in einem Lösungsmittel aufgeschlämmten Erzen oder dergleichen unter Verwendung von Natriumamalgam im Gegenstromprinzip. [D. R.-P. Nr. 154419][1]). — Das Verfahren ist im Prinzip folgendes: Das genügend fein gemahlene Erz, z. B. *Golderz*, welches mit einem Lösungsmittel, wie KCN, behandelt ist, wird in einem eigens für den Zweck konstruierten und ausführlich beschriebenen App. mit Natriumamalgam versetzt, so daß das Doppelcyanid des Edelmetalls und Kaliums oder andere in Lsg. befindliche Edelmetallverbb. zers. werden und das Edelmetall durch das Hg als Amalgam zurückgehalten wird. Gleichzeitig werden auch die ungelöst gebliebenen Teile des freien Goldes gewonnen. Das zum Teil von Na befreite, dafür aber mit Edelmetallen beladene Hg wird nach einer elektrolytischen Zelle geführt, um von neuem mit Na angereichert und in den Kreislauf zurückgeführt zu werden, so lange, bis das Hg reich genug an Edelmetallen ist. Die Gewinnung des Edelmetalls aus dem Amalgam kann auf bekannte Weise geschehen. *Bsch.*

F. Herrmann, Berlin. Verfahren zur nassen Vergoldung von Glas, Porzellan usw. [D. R.-P. Nr. 147562][2]). — Das Verfahren zur nassen *Vergoldung* von Glas, Porzellan und anderen Nichtleitern der Elektrizität besteht darin, daß auf den zu vergoldenden Oberflächen zunächst durch eine vorbereitende Behandlung mit $AuCl_3$-Lsg., welcher bestimmte Mengen von Alkalihydrat und von organischen Verbb., die bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich reduzieren, zugesetzt werden, ein Goldüberzug von außerordentlicher dünner Schicht erzeugt wird, auf den dann unter Mitwirkung von stärkeren Reduktionsmitteln aus alkalischer Goldlsg. sich der gesamte Goldgehalt der letzteren in einer zusammenhängenden, glänzenden Schicht niederschlägt. *Bsch.*

F. Herrmann, Berlin. Verfahren zur Vergoldung von Glas, Porzellan usw. [D. R.-P. Nr. 150442[3]), Zusatz z. D. R.-P. Nr. 147562[4])]. — Das Verfahren zur *Vergoldung* von Glas und Porzellan nach dem Pat. Nr. 147562 ist dahin abgeändert, daß von dem zuerst erzeugten dünnen Goldüberzug die dem Muster entsprechenden Teile entfernt werden, ehe die Behandlung mit der zweiten alkalischen Goldlsg. unter Mitwirkung stärkerer Reduktionsmittel erfolgt. *Bsch.*

Daniel Berthelot. Über den Schmelzpunkt des Goldes[5]). — Vf. hatte[6]) den Smp. des *Goldes* unter Anwendung elektrischer Erhitzung mit Platindrähten und einer Temperaturmessung mit optischen Hilfsmitteln bei 1064,2°, Holborn und Day[7]) unter Verwendung eines Luftthermometers aus Platin zu 1064,0°, Jacquerod und Perrot[8]) dagegen mit Hilfe eines solchen aus Quarz nahe bei 1067° gefunden. Der

[1]) Patentbl. **25**, 1609. — [2]) Daselbst, S. 115. — [3]) Daselbst, S. 680. — [4]) Vgl. vorstehendes Ref. — [5]) Compt. rend. **138**, 1153—1156. — [6]) Daselbst **126**, 473; JB. f. 1898, S. 806 u. Ann. chim. phys. **26**, 58 (1902). — [7]) Ann. Phys. [3] **68**, 817 (1899); Ann. Phys. [4] **2**, 505 (1900). — [8]) Compt. rend. **138**, 1032.

Vf. hatte eine neue genaue Formel zur Temperaturberechnung aufgestellt und hiernach die 3 Daten neu berechnet. Dabei erhielt er die bezüglichen Zahlen 1065,6° (D. Berthelot), 1064,3° (Holborn und Day) und 1067,4° (Jacquerod und Perrot). Er hatte für seine Zahl einen möglichen Fehler von ± 2° angegeben, so daß also die Zahlen sämtlich innerhalb dieser Fehlergrenze liegen. *Ltm.*

Victor Lenher. Löslichkeit von Gold in gewissen oxydierenden Reagenzien[1]). — *Gold* wird von H_2SO_4, H_3PO_4 langsam in der Kälte, schnell in der Hitze gelöst, wenn sauerstoffabgebende Substanzen zugegen sind. Als solche wirken die höheren Oxyde des Mangans und $KMnO_4$, PbO_2, höhere Chromoxyde, Ni_2O_3, endlich auch HNO_3. Bei letzterer Reaktion bilden sich infolge Oxydation des Goldes niedere Oxyde des Stickstoffs, die beim Verdünnen der Lsg. mit W. das Gold wieder als purpurnen Niederschlag ausfällen. Werden aber diese Stickoxyde vorher durch $KMnO_4$ oder $(NH_4)_2SO_4$ zerstört, so tritt bei Verdünnung keine Fällung von Gold ein. Der Anodensauerstoff löst bei Ggw. konz. H_2SO_4 als Elektrolyt ebenfalls Gold (als Anode) auf. Ist die Säure aber verd., so überzieht sich die Anode mit Au_2O_3. Dasselbe ist der Fall, wenn als Elektrolyte neutrale Salze oder Alkalien Verwendung finden. Luftsauerstoff löst bei Ggw. von H_2SO_4 kein Gold. *Ltm.*

William Arthur Caldecott. Der Einfluß des Sonnenlichtes auf die Auflösung des Goldes in wässerigem Cyankalium[2]). — Der Vf. hat eine Cyankaliumlsg. einmal im direkten Sonnenlicht, das andere Mal im Dunkeln auf *Goldblättchen* von gleicher Oberfläche und annähernd gleichem Gew. einwirken lassen und hat hierbei gefunden, daß unter sonst gleichen Bedingungen im Sonnenlicht bedeutend mehr Gold aufgelöst wird als im Dunkeln. Hierdurch werden die Versuche Berthelots[3]) bestätigt, daß Cyankaliumlsgg. im Sonnenlicht mehr Sauerstoff als im Dunkeln absorbieren. *Ltm.*

J. C. Blake. Verhalten der roten kolloidalen Goldlösungen gegen den elektrischen Strom und Elektrolyte[4]). — Ein durch Reduktion einer äth. Lsg. von bei 170° getrocknetem $AuCl_3$ durch Acetylenw. gewonnenes *Goldhydrosol*[5]) wird auch durch eine Potentialdifferenz von 110 Volt im Becherglase nicht verändert, wohl aber in einem U-Rohre; dabei sammelt sich, während zuerst die Au-Teilchen von der Kathode, um welche sich eine farblose Zone bildet, nach der Anode getrieben werden, schließlich das Au als rote Wolke genau in der Mitte zwischen den Elektroden an, bildet also vielleicht eine Art Verbindung zwischen positiv und negativ geladenen Teilchen, die aber durch sehr lange Einw. des elektrischen Stromes derart wieder aufgehoben wird, daß die Teilchen neuerdings nach der Anode wandern. Bei den Versuchen mit Elektrolyten, wobei als Endpunkt der scharfe Farbenübergang von Purpur in Violett angenommen wurde, wurde gefunden, daß zur Erreichung dieses Punktes die Konz. des NaCl 22,4 mal so groß als die von $BaCl_2$

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. **26**, 550—554. — [2]) Chem. News **90**, 275—276. — [3]) Compt. rend. **139**, 169. — [4]) Zeitschr. anorg. Chem. **39**, 72—83; Sill. Amer. J. [4] **16**, 433—441. — [5]) Sill. Amer. J. [4] **16**, 381; JB. f. 1903, S. 709.

und diese wieder 14,5 mal so groß als die von Kalialaun sein muß, ein Befund, der mit Whethams Hypothese[1]) übereinstimmt, daß die Aktivität eines Elektrolyten gegen Hydrosole eine Exponentialfunktion der Valenz des Kations sei. Im Widerspruch zu dieser Hypothese stehen aber die Tatsachen, daß der Einfluß von Elektrolytgemischen, deren Kationen verschiedene Valenz haben, eher subtraktiv als additiv ist, und daß vor dem Farbenumschlag die Zeitdauer der Einw. eines Elektrolyten so gut wie belanglos ist. Ein Zusatz von Ä. zum Au-Hydrosol erfordert bedeutend größere Elektrolytkonzz. Der Einfluß der Wirkung des elektrischen Stromes auf die Elektrolytwirkung ist kompliziert. Zur Erreichung des Farbenumschlages in Purpur sind bedeutend geringere Elektrolytkonzz. nötig als zur direkten Titration auf Violett. *Ltm.*

A. Gutbier und F. Resenschenck. Über das flüssige Hydrosol des Goldes. II[2]). — Die Vff. haben die Einw. einer frischen Lsg. von 1 g Phenylhydrazinchlorhydrat in 250 ccm auf eine 1‰ige Lsg. von $AuCl_3$ studiert und hierbei verschieden gefärbte *Hydrosole des Goldes*, bei genügender Verdünnung, am besten 5 ccm $AuCl_3$-Lsg. mit 300 ccm H_2O, sogar in derselben Lsg. gewinnen können. Hierbei färbt sich die Lsg. durch 0,2 bis 0,5 ccm der Reduktionsflüssigkeit tiefrot, durch 5 ccm violettblau, endlich durch 10 ccm tiefblau. Werden konz. $AuCl_3$-Lsgg. verwendet, so erhält man eine grüne Färbung, die aber schon gröbere Goldteilchen enthält. *Ltm.*

Hanriot. Über das kolloidale Gold[3]). — Vf. hat das nach Henrich[4]) durch Reduktion einer sehr verd. schwach alkalischen Goldlsg. mit einer ebenfalls verd. Brenzkatechinlsg. dargestellte *kolloidale Gold* auf seine Zus. und Eigenschaften untersucht. Zu dem Zwecke hat er aus der rotvioletten Lsg. durch verd. Säure wiederholt das Kolloid ausgefällt, nachdem es wieder durch NH_3 oder Alkali zur Lsg. gebracht worden war, und hat so einen Körper erhalten, der außer Au noch H_2O, SO_3 und offenbar organische Bestandteile enthält, sich nicht trocknen läßt, ohne seine Löslichkeit in W. zu verlieren, und beim Erhitzen im Vakuum CO_2, CO und H abgibt. Die ammoniakalische Lsg. kann durch Erhitzen zum Sieden vom Überschuß an NH_3 befreit werden und gibt dann mit Schwermetallsalzen Niederschläge, in denen das Kation des Salzes nachweisbar ist. Auf Grund dieser Versuche hält er den nach Henrich dargestellten goldhaltigen Körper für ein komplexes Salz, welches durch Säuren in eine entsprechende Säure übergeht, durch Schwermetallsalze doppelte Umsetzung erleidet. (Die Schlußfolgerungen aus den Versuchen sind ebenso falsch wie diejenigen aus gleichartigen Versuchen am kolloidalen Ag, wie Ref. in einer Abhandlung[5]) über kolloidales Ag ausführlich auseinandergesetzt hat.) *Ltm.*

F. Kirchner und R. Zsigmondy. Über die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten[6]). — Zsigmondy hatte beobachtet, daß Gelatine, die rotes *kolloidales Gold* enthält, beim Eintrocknen meist blau oder violett wird und dann beim Anfeuchten die rote Farbe

---

[1]) Phil. Mag. 48, 474; JB. f. 1899, S. 113. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 39, 112—114. — [3]) Compt. rend. 138, 1044—1046. — [4]) Ber. 36, 609; JB. f. 1903, S. 68. — [5]) J. pr. Chem. 68, 357; JB. f. 1903, S. 695. — [6]) Ann. Phys. [4] 15, 573—595.

wiedererhält. Unterm Mikroskop sind in der trockenen Gelatine farbige Klümpchen zu erkennen, die in einem farblosen Medium eingebettet sind. Die Erscheinung wird so gedeutet und die Erklärung von Kirchner theoretisch mit Hilfe der Planckschen Theorie gestützt, daß die rote Farbe des kolloidalen Goldes durch sehr starke Annäherung der Goldteilchen, wie sie durch Zusatz von Elektrolyten zu einem *Goldhydrosol* oder bei Eintrocknung der Gelatine in den Gelatinegoldklümpchen stattfindet, in Violett oder Blau umgewandelt wird mit dem Unterschiede, daß diese Annäherung in den Gelatineklümpchen durch Anfeuchtung, also Quellung, wieder aufgehoben werden kann, während im ersteren Falle, wo als Medium unquellbares elektrolythaltiges W. vorliegt, der Vorgang nicht reversibel ist. Es konnte im Ultramikroskop nachgewiesen werden, daß die Teilchen der roten Goldlsg. grünes Licht abbeugen, während die zur Vereinigung gebrachten Teile gelbes oder rotes Licht abbeugen. Durch Änderung des Brechungsexponenten des Mediums oder auch weitgehendes Verdünnen oder Einengen der Goldlsg. wird die Farbe derselben nicht geändert, solange die mittleren Teilchenabstände annähernd dieselben bleiben. Die Arbeit bedeutet einen großen Fortschritt in der Kenntnis der Ausfällungserscheinungen in Hydrosolen. *Ltm.*

Julius Donau. Über die Färbung der Boraxperle durch kolloidal gelöste Edelmetalle [1]). — Die *Edelmetalle* erteilen der Boraxperle nach kurzem Erhitzen charakteristische Färbung: Au rot, Ag gelb, Pt rehbraun (ebenso Ir, Os, Rh; Pd und Ru schwarz). Nach längerem Erhitzen wird die Färbung durch Au erst violett, dann blau, um endlich ganz zu verschwinden oder der Perle ein leberfarbiges Aussehen zu erteilen; die Färbung durch Ag verschwindet auch nach längerer Zeit, am beständigsten ist noch die der Platinmetalle. Die Färbung des Au wird durch mehr als 6 Proz. Pt vom Gew. des Au verdeckt, jedoch kann man oft nach längerem Erhitzen die Färbung des Pt erkennen, weil die Au-Farbe zuerst verschwindet. Mit dieser Rk. sind noch nachzuweisen: 0,025 μmg Au; 0,18 μmg Ag und 0,05 μmg Pt. SiO_2, Wasserglas, Fe sind ohne Einfluß auf die Färbung, dagegen bleibt dieselbe aus bei Ggw. von H_2SO_4 und freien Halogenen. *Ltm.*

Julius Donau. Mikrochemischer Nachweis des Goldes mittels kolloidaler Färbung der Seidenfaser [2]). — Bekanntlich färben sich viele Fasern, die mit einer Goldlsg. behandelt wurden, im Lichte purpurrot, und es wird diese Rk. mit dem Gerbsäuregehalt der Fasern in Zusammenhang gebracht. Vf. hat nun diese Eigenschaft benutzt, um *Gold* in einer Lsg. nachzuweisen, indem er die Faser mit einem Reduktionsmittel tränkte und unter dem Mikroskop mit der fraglichen Lsg. zusammenbrachte. Am besten wurden mit KOH oder NaOH gereinigte Seidenfasern, die mit einem Gemenge von $SnCl_2$ und Pyrogallol behandelt waren, angewendet. Auf diese Weise konnte im Minimum 0,002 μg (1 μg = 0,001 mg) Gold nachgewiesen werden; die Empfindlichkeit der bisher angewendeten Goldrkk. wird somit um das Tausendfache übertroffen. Die Au-Lsg. wird als $AuCl_3$ angewendet, wobei aus Mineralien Au erst mit Königswasser ausgezogen, die

[1]) Wien. Akad. Ber. **113**, 541—546. — [2]) Daselbst, S. 180—189.

möglichst Cl-freie Lsg. mit Bleifeile zur Trockne verdampft, der in H_2O unl. Teil wieder mit Königswasser behandelt, Pb mit H_2SO_4 weggebracht und schließlich die Lsg. eingedampft wird, um als wäss. Lsg. der mikrochemischen Prüfung unterzogen zu werden. Es verhindern das Eintreten der Rk.: Basen, Eisenoxydsalze, Arsen, Antimon. Reduktionsmittel, Halogene und andere Oxydationsmittel schließen sich von vornherein aus. *Ltm.*

F. M. Perkin und W. C. Prebble. Die elektrolytische Bestimmung des Goldes [1]). — Die Vff. haben die beste und schnellste Methode der elektrolytischen *Goldbestimmung* ausprobiert, da ihnen die Classensche Doppelcyanidmethode zu langwierig erschien. Lösungen des Goldes in NaCN, Na_2S, KSCN, NH_4SCN sind sehr geeignet, am besten Ammoniumsalze. Mit einer Stromdichte von 0,2 Amp. pro qdcm wurden 0,05 bis 0,08 g Au in 5 bis 6 Stunden niedergeschlagen, mit 0,4 bis 0,5 Amp. pro qdcm dieselbe Menge in $1^1/_2$ bis 2 Stunden, wobei ein Zusatz von etwas Persulfat die Spannung sehr vermindert. Die Bildung von Canarin an der Anode wird durch Zusatz von etwas Na_2S verhindert, doch leidet darunter leicht die Abscheidung des Au. Um den Goldniederschlag in 1 bis 2 Minuten von der Elektrode zu entfernen, ohne diese anzugreifen, ist am geeignetsten eine 2 %ige Lsg. von KCN, der ein wenig H_2O_2 oder Persulfat zugesetzt worden ist. *Ltm.*

Sarah P. Miller. Bestimmung und Trennung von Gold auf elektrolytischem Wege [2]). — Vf. hat die Bedingungen der elektrolytischen *Goldabscheidung* aus verschiedenen Lsgg. untersucht und gefunden, daß zur vollständigen Abscheidung des *Goldes* bei 55 bis 65° mit einer Spannung von 1,8 Volt eine Stromdichte im Anfange von mindestens 0,02 Amp. pro qdcm, später eine solche von 0,04 Amp. nötig ist, daß jedoch auch höhere Dichten und Spannungen angewendet werden können, und hat den Betrag des abgeschiedenen Goldes für verschiedene Zeiten innerhalb der Elektrolyse experimentell bestimmt. Von Fe kann Au in Cyanidlsg. vollständig getrennt werden, *nicht* dagegen von Cd und Ag. Auch in einer Natriumphosphat und überschüssige H_3PO_4 enthaltenden Lsg. läßt sich unter gleichen Bedingungen Au elektrolytisch bestimmen, nur muß es vor der Wägung schwach geglüht werden, da sonst zu hohe Resultate gefunden werden. Auf diese Weise läßt sich Au vollständig von Cd, Fe, Zn, Co, Ni, *nicht* dagegen von Cu trennen. In Na_2S-Lsg. endlich läßt sich Au von As, Mo und W, *nicht* dagegen von Hg trennen, wenn man bei 61° mit einem Strome von 2,4 bis 3 Volt und 0,1 bis 0,2 Amp. arbeitet. *Ltm.*

Ralph N. Maxson. Die Fehlergrenze bei der volumetrischen Bestimmung kleiner Goldmengen [3]). — Vf. weist nach, daß die Bestimmung von *Gold* nach Gooch und Morley [4]), welche nach der Gleichung: $AuCl_3 + 3KJ = 3KCl + AuJ + J_2$, verläuft, auch bei Anwendung von $^1/_{1000}$ n-Lsgg. genau ist, da schon 0,1 ccm $^1/_{1000}$ n-J-Lsg., welche $^1/_{100}$ mg Au äquivalent ist, die Stärkerk. hervorruft, so daß die Titration

[1]) Chem. News 89, 165; Elektrochem. Zeitschr. 11, 69. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1255—1269. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. 40, 254—259; Sill. Amer. J. [4] 17, 466; vgl. JB. f. 1903, S. 706. — [4]) Sill. Amer. J. [4] 8, 261; JB. f. 1899, S. 796.

mit dieser Korrektur bei 10 Versuchen einen mittleren Fehler von weniger als $^{4}/_{1000}$ mg besitzt. Außerdem verläuft die Zersetzung des gebildeten AuJ entgegen der Ansicht von Rupp so langsam, daß sie erst merklich wird (im schnellsten Falle nach 17 Min.), wenn die Bestimmung längst beendet ist. Die Ruppsche [1]) Methode, welche darauf beruht, $AuCl_3$ mit As_2O_3 zu reduzieren und das überschüssige As_2O_3 mit J zu bestimmen, kann nicht so genau sein, weil Rupp selbst angibt, daß es nicht darauf ankäme, weniger als die Milligramme zu bestimmen. *Ltm.*

C. Hoitsema. Die Dichte von Gold-Kupfer- und Gold-Silberlegierungen [2]). — Die direkte Bestimmung der DD. von *Gold-Kupfer-* und *Gold-Silber-Legierungen* hat im Verein mit älteren Angaben einen ganz regelmäßigen Verlauf der D.-Kurve ergeben, so daß in den Legierungen verschiedensten Gehaltes keine Verbb. der Komponenten vorhanden sind. Beim Zusammenschmelzen derselben tritt auch nur eine praktisch ganz zu vernachlässigende Zunahme des Vol. auf, so daß aus der gefundenen D. direkt aus den aufgestellten Tabellen der Gehalt der Legierung abgelesen werden kann. *Ltm.*

Hollard und Bertiaux. Zur Untersuchung von Platin-Gold-Silberlegierungen [3]). — Bei der gewöhnlichen Probiermethode wird in *Platin-Gold-Silber-Legierungen* wohl die Summe von Pt und Au sehr genau, Au aber zu niedrig und Pt und Ag zu hoch erhalten, wie die Vff. durch Beispiele zeigen. Sie empfehlen für die Ag-Bestimmung folgende nasse Methode: Die fein zerteilte oder ausgewalzte Legierung wird in Königswasser (1 Vol. HNO_3 + 5 Vol. HCl) gelöst, zum Sirup eingedampft, dann mit HNO_3 dreimal zur Trockne gebracht, wieder mit 2 Tropfen HCl und 2 ccm HNO_3 zur Lsg. gebracht und auf 100 ccm verd. Dann wird AgCl filtriert, das Ausgewaschene in 30 ccm 20 %iger KCN-Lsg. gelöst, nach Verdünnen auf 150 ccm das Ag elektrolytisch abgeschieden, endlich dieses in HNO_3 gelöst und titrimetrisch nach Volhard bestimmt. *Ltm.*

Fernand Meyer. Darstellung von Aurojodid durch Einwirkung von Jod auf Gold [4]). — Gold wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber schon bei 50° von Jod angegriffen, und es entsteht durch überschüssigen Joddampf amorphes, grünes *Aurojodid*, durch überschüssiges, flüssiges Jod citronengelbe Kristalle desselben. Bei höherer Temperatur dissoziiert aber AuJ wieder, so daß es bei 190° nicht mehr existenzfähig ist. Durch organische Lösungsmittel wird AuJ zersetzt, nur trockener CS_2 wirkt kaum ein. Das dem AuJ beigemengte überschüssige Jod wird am besten durch Sublimation bei 30° entfernt. Feuchte Luft und W. zersetzen reines AuJ, nicht dagegen bei Anwesenheit überschüssigen Jods. Die Einwirkung berechneter Mengen Jod auf Gold wird durch W. verhindert, die Einwirkung überschüssigen Jods verlangsamt. Bei letzterer Rk. geht etwas Au in Lsg., und dieselbe gibt mit KJ ein kristallisiertes Jodaurat. *Ltm.*

---

[1]) Ber. 35, 2011; 36, 3961; JB. f. 1903, S. 707. — [2]) Zeitschr. anorg. Chem. 41, 63—67. — [3]) Ann. Chim. anal. appliq. 9, 287—292; Ref. Chem. Centr. 75, II, 852. — [4]) Compt. rend. 139, 733—736.

Platinmetalle.

Jas. Lewis Howe. Ruthenium. V. Die Chloride [1]) (Fortsetzung [2]). — Es ist dem Vf. gelungen, wie früher für die „aquo"-Chlorruthenate, so jetzt für die *Ruthenate* der Formel $X_2Ru^{IV}Cl_6$ eine Herstellungsmethode zu finden, die im Kochen von $RuCl_3$ in verd. Lsg. mit A. und HCl und Abdampfen mit Alkalichlorid besteht. Es entstehen so Isomere der aquo-Chlorrutheniate, die sich in der Leitfähigkeit der Lsgg. unterscheiden. Beide Salze erleiden in W. eine Umsetzung, wobei die Leitfähigkeit zunimmt; doch ist diese Zunahme bei gleicher Anfangsleitfähigkeit beim aquo-Salz geringer. Die Umwandlungsprodd. sind beim aquo-Salz $Ru(OH)Cl_2$ bzw. $Ru(OH_2)(OH)Cl_2$ und bei dem anderen Salz $Ru(OH)_2.Cl$. Hauptunterscheidungsmerkmal ist die sofortige Dunkelfärbung der aquo-Salze durch Chlor- und Bromdämpfe, unter Bildung von X_2RuCl_6 bzw. X_2RuBr_6, welche Rk. auch zur Darst. benutzt werden kann. Fernere Unterschiede bestehen in Löslichkeit und Farbe. Hergestellt und analysiert wurden: $K_2Ru(OH_2)Cl_5$; $(NH_4)_2Ru(OH_2)Cl_5$, *aquo-Chlorruthenate*, sowie die *Chlorruthenate* K_2RuCl_6, $(NH_4)_2RuCl_6$ und Cs_2RuCl_6. *Om.*

Jas. Lewis Howe. Ruthenium. VI. Die Bromide [3]). — Die *Bromruthenate* X'_2RuBr_5, *aquo-Bromruthenate*, $X'_2Ru(H_2O)Br_5$, und Ruthenate X'_2RuBr_6 sind den entsprechenden Chloriden ähnlich, nur leichter l. und zersetzlicher. Mit W. färben sie sich tiefblau, die Lsg. wird beim Erwärmen rotbraun. Beim Kochen mit verd. A. in saurer Lsg. bilden die Br-Ruthenite „aquo"-Br-Ruthenate, beim Zusatz von Br-W. wird die Lsg. unter Bildung von X'_2RuBr_6 dunkler. Die oktaëdrischen Kristalle der Br-Ruthenate bilden ein schwarzes Pulver mit purpurnem Schimmer, während die Cl-Ruthenate grünlichen Schimmer haben. Es wurden hergestellt die Salze: K_2RuBr_5, $K_2Ru(H_2O)Br_5$, K_2RuBr_6; $Rb_2RuBr_5.H_2O$; $Rb_2Ru(H_2O)Br_5$, Rb_2RuBr_6; $Cs_2RuBr_5.H_2O$. *Om.*

H. Moissan und Wilhelm Manchot. Herstellung und Eigenschaften eines Ruthenium-Siliciums [4]). — Hierüber wurde bereits berichtet [5]). *Om.*

L. Quennessen. Die Absorption von Wasserstoff durch Rhodium [6]). — Im Gegensatz zu früheren Behauptungen hat *Rhodiummohr*, das aus dem Doppelsalz mit NaCl hergestellt ist, dieselben Eigenschaften wie solches aus NH_4Cl-Doppelsalz. Es ist nur nötig, dasselbe gründlich mit warmem W. auszuwaschen. Bringt man solches im H_2-Strom hergestelltes und erkaltetes Rh mit Luft zusammen, so bilden sich infolge von Kontaktwirkung H_2O-Nebel. Es ist selbst im Vakuum bei 440° nicht möglich, dem Rh die geringste Menge Gas zu entziehen. *Om.*

R. Amberg. Über die elektrolytische Fällung des Palladiums [7]). — Vf. hat eine Methode für die quantitative Fällung des *Palladiums* auf elektrolytischem Wege ausgearbeitet. Es gelang ihm, das bei einer

---

[1]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 543—549. — [2]) Daselbst 23, 775 (1900). — [3]) Daselbst 26, 942—946. — [4]) Ann. chim. phys. [8] 2, 285—288; Bull. soc. chim. [3] 31, 559—562. — [5]) Vgl. JB. f. 1903, S. 711. — [6]) Compt. rend. 139, 795—796; Chem. News 90, 271—272. — [7]) Zeitschr. Elektrochem. 10, 386—387.

Spannung von etwa 1,25 V. an der Anode auftretende Superoxyd und das dadurch bedingte Schwammigwerden des Niederschlages durch Verwendung rotierender Anoden zu verhindern. Umdrehungszahl der Anode 600 bis 650 in der Minute; Spannung $< 1,25$; Stromdichte 0,3 Amp.; Temperatur des Elektrolyten 60 bis 65°. *Om.*

P. Jannasch und W. Bettges. Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Hydrazin [1]). (III. Mitteilung [2]). — Sorgfältig gereinigtes *Palladiumsalz* wird aus fast zum Sieden erhitzter Lsg. durch Hydrazinsulfat ausgefällt. Der aus Pd_2O bestehende Niederschlag wird im Asbestglühröhrchen gesammelt und im H_2-Strome in Rotglühhitze red. Zur Trennung des Pd von K, Na, Mg und Zn fällt man das Pd aus der heißen HCl-sauren Lsg. durch Hydrazinsulfat und behandelt es wie oben. Um es vom Fe zu trennen, ist es nötig, Ferrosalze durch Br-W. zu oxydieren, da dieselben Pd aus seinen Lsgg. ebenfalls ausscheiden können. Trennung wie angegeben. Zur Bestimmung des K, Na und Fe war es nötig, zuvor das Hydrazin durch Abdampfen mit einigen ccm rauchender HNO_3 zu zerstören. *Om.*

P. Jannasch und L. Rostosky. Über die Trennung des Palladiums in mineralsaurer Lösung durch Hydrazin [3]). (V. Mitteilung [4]). — I. Gruppe: *Trennung des Pd vom Al, Cr, Ur, Mo, W.* Die Trennung des *Palladiums* vom Al, Cr, Ur und Mo erfolgt in schwach salzsaurer, siedender Lsg. durch Hydrazinsulfat. Der Niederschlag, der ein Gemenge von metallischem Pd und niederen Oxyden enthält, wird in einem Asbeströhrchen abfiltriert, getrocknet und im H_2-Strome red. Al und Cr werden als Al_2O_3 bzw. Cr_2O_3 bestimmt, Ur wird mit NH_3 gefällt und als Oxydul gewogen. Zur Trennung des Pd vom W wurden der Lsg. 2 g Weinsäure zugesetzt, um den Ausfall von WO_3 zu verhindern. Zur Bestimmung des W wurde mit 20 ccm konz. HCl eingedampft, verd., von der ausgeschiedenen Wolframsäure abfiltriert, das Filtrat zur Trockne verdampft, die Weinsäure zerstört, der Rest des W mit NH_4OH aufgenommen und mit Chinolin gefällt. II. Gruppe: *Trennung des Pd von den Erdalkalien.* An Stelle des Hydrazinsulfats wurde das Chlorhydrat verwandt und sonst analog Gruppe I verfahren. III. Gruppe: *Trennung des Pd von Mn, Ni, Co, Cd, Cu.* Sämtliche Metalle dieser Gruppe bilden mit Hydrazinsulfat schwerl. Doppelsalze. Die Trennung von Mn und Cd gelang glatt; Ni und Co verlangen große Verdünnung der Lsgg. und sorgfältiges Auswaschen mit heißem W. Mn, Ni, Co und Cr in bekannter Weise bestimmbar. Cu ließ sich mit Pd aus alkoh. Lsg. der Chloride unter Eiskühlung durch Hydrazinchlorhydrat als gelbes Salz abscheiden. Dieses zersetzt sich beim Waschen mit w. W. unter Zurücklassung von PdO_2. Resultate zu hoch. IV. Gruppe: *Trennung des Pd vom Sb, As, Sn.* Eine quantitative Trennung des Sb vom Pd wurde durch Zusatz von Citronensäure in der Siedehitze bewirkt. Ein Mitfallen des As ließ sich durch Verwendung des As als As_2O_5 verhindern. Vom Sn ließ sich Pd in Lsg. trennen, die so viel HCl enthält, daß das Pd noch, das Sn nicht mehr gefällt wird. Pd scheidet sich hier metallisch aus. V. Gruppe: *Trennung des Pd vom*

---

[1]) Ber. 37, 2210—2219. — [2]) JB. f. 1898, S. 270—274. — [3]) Ber. 37, 2441—2461. — [4]) Daselbst, S. 1980, 2210, 2219.

Hg, Pb, Bi, Ag, Pt, Au. Es gelang in keinem Falle, diese Metalle vom Pd quantitativ zu trennen. Hg wird bei Ggw. von Hydrazinsalz und Pd infolge Katalyse abgeschieden. Die Abscheidung ist abhängig von der Menge des Pd und der Zeit. Die übrigen Metalle befanden sich stets in größerer Menge beim Niederschlage. *Om.*

H. Erdmann und O. Makowka. Die Bestimmung des Palladiums und dessen Trennung von anderen Metallen durch Acetylen [1]. — Die Vff. weisen, veranlaßt durch die Veröffentlichungen von Jannasch und Bettges [2], darauf hin, daß die Schwierigkeiten, auf welche jene bei der Trennung des Pd vom Cu und anderen leicht reduzierbaren Metallen stießen, fortfallen, wenn man sich als Reduktionsmittel an Stelle des Hydrazins des Acetylens bedient. Die Trennung durch C_2H_2 ist quantitativ, wie durch Analysen bewiesen wird. *Om.*

Italo Bellucci. Die Sulfocyanverbindungen des Palladiums [3]. — Die den Pt-Verbb., PtX_4 bzw. PtX_6H_2, entsprechenden Palladiverbb. existieren nicht, selbst nicht in den sonst sehr stabilen Rhodanverbb. Dagegen wurden die *Sulfocyanüre des zweiwertigen Palladiums* erhalten: $Pd(CNS)_2$, rote Flocken, l. in KCNS. Aus dieser Lsg. läßt sich das Doppelsalz $Pd(CNS)_4K_2$ abscheiden, rubinrote Nadeln, in der Wärme zersetzlich. Das Salz entspricht dem $Pt(CNS)_4K_2$ vollkommen. Seine komplexe Natur ergab sich aus vergleichenden Leitfähigkeitsmessungen mit dem Pt-Salz, ferner daraus, daß es sich leicht in die Schwermetallsalze überführen läßt: $Pd(CNS)_4Ag_2$, amorphes, fleischfarbenes Salz; $Pd(CNS)_4Ba_2$, ll. in W. Die freie $Pd(CNS)_4H_2$ ließ sich ebenso wie die Platosulfocyansäure nicht isolieren. Bei dem Bemühen, die Palladiverbb. herzustellen, erhielt Vf. aus $PdCl_4K_2$, gelöst in 10%iger KOH, durch Neutralisation mit verd. Essigsäure ein dunkelrotes, dem Eisenhydroxyd ähnliches Pulver: *Palladihydrat*, $Pd(OH)_4$. *Si.*

A. Heil, Frankfurt a. M. Verfahren zur Herstellung feinster Glühfäden aus Osmium. [D. R.-P. Nr. 154412] [4]. — Um die auf gewöhnlichem Wege hergestellten *Osmiumdrähte* beliebig zu reduzieren, unterwirft man sie unter geeigneten Bedingungen als Anode der Elektrolyse. *Bsch.*

L. Marino. Über Iridiumsesquisulfat und seine Alaune [5]. — Vf. ist es gelungen, unter großen experimentellen Vorsichtsmaßregeln ein *Iridiumsesquisulfat*, $Ir_2(SO_4)_3 . XH_2O$, herzustellen. Aus der Lsg. dieses Sulfats und der berechneten Menge Cs_2SO_4 erhielt er kleine Kristalle von *Iridium-Cäsium-Alaun*, die im regulären System kristallisierten. Sie sind hellgelb, schwer l. in kaltem W.; etwas leichter l. in w. W.; Lsg. hellgelb, luftbeständig, desgleichen die Kristalle. Smp. 109 bis 110°. Beim Erhitzen geht die Schmelze von Gelb durch Grün zu Blauviolett. Zus. $Ir_2(SO_4)_3 . Cs_2SO_4 + 24H_2O$. Unter denselben Vorsichtsmaßregeln wurde *Iridium-Rubidium-Alaun* hergestellt. Kristalle goldgelb, luftbeständig; sie kristallisieren gut; weniger ll. als Cs-Alaun. Smp. 108 bis 109°. Schmelze gelbrot; bei weiterem Erhitzen grün, dann blauviolett. Aus der Lsg. der Schmelze kristallisieren blauviolette

[1]) Ber. 37, 2694—2697. — [2]) Vgl. die vorangehenden Referate. — [3]) Accad. dei Lincei Rend. [5] 13, II, 386—393. — [4]) Patentbl. 25, 1449. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 42, 213—224.

Kristalle aus. Zur Darst. des *Iridium-Kalium-Alauns* läßt man die Sesquisulfatlsg. mit der berechneten Menge K_2SO_4 im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eindunsten; die Ausscheidung der Kristalle erfolgt im Exsiccator über H_2SO_4. Smp. 102 bis 103°. Beim Erhitzen im Luftbade geht die Farbe durch Grün zu Blauviolett. In W. völlig l. *Iridium-Ammonium-Alaun* kristallisiert unter ähnlichen Bedingungen wie Ir-K-Alaun; dicke, gelbrote Kristalle, in W. sll.; Lsg. gelbrot; Kristalle luftbeständig. Smp. 105 bis 106°. Schmelze rotviolett; beim Erhitzen zuerst grün, dann blauviolett. Bei höherem Erhitzen tritt Zers. ein. Zus. den anderen Alaunen analog. Der Darst. des *Iridium-Thallium-Alauns* stellten sich große Schwierigkeiten entgegen. Nach dem Umkristallisieren resultierten kleine, goldgelbe, luftbeständige Oktaëder, die sll. in W. sind. Zus.: $Ir_2(SO_4)_3 . Tl_2SO_4 + 24 H_2O$. Durch die Darst. dieser Verbb. hat Vf. einen neuen Beweis für die Verwandtschaft des Ir mit seinen niederen Homologen Co und Rh geliefert. Überdies verstärkt sich die Auffassung, daß die Fähigkeit, Alaune zu bilden, eine allgemeine Eigenschaft aller Sesquioxyde ist. *Om.*

L. Hundeshagen. Das Vorkommen von Platin im Wollastonit der Insel Sumatra (Niederländisch-Ost-Indien [1]). — *Platin* kommt auf West-Sumatra, in der Nähe der Ortschaft Mocara Sipongi (Japanocli) im Wollastonit und Grossularit, vergesellschaftet mit Au, Ag und Cu vor. 1000 kg des Minerals enthalten 6 g Pt, 4 g Au, 2 g Ag. Es kommt in dünnen Schuppen von 0,1 bis 1,0 mm Stärke vor, die 3,8 bis 4,5 Proz. Cu enthalten. *Om.*

A. Hulett und H. W. Berger. Verflüchtigung von Platin [2]). — Beim Erhitzen von $BaSO_4$ hatten die Vff. eine Abnahme des Pt-Tiegelgewichts beobachtet. Sie glühten daher Pt-Blech im Luftstrom im elektrischen Ofen und fanden, daß über 800° eine Verflüchtigung stattfand. Ebenso nahm ein Pt-Draht von 38 cm Länge und 1 mm Stärke ab, wenn er durch einen Strom von 5,15 Amp. in Luft erhitzt wurde. Besonders stark war die Verflüchtigung nach vorheriger Behandlung mit Königswasser. In anderen als O_2-haltigen Gasen findet keine Verflüchtigung statt. *Om.*

E. Goldstein. Über Sauerstoffentziehung durch Platin [3]). — Führt man den dünn gehaltenen Kathoden von mit O_2 gefüllten Geißlerschen Röhren den Strom von mittelgroßen Induktorien bei kräftigem Primärstrom zu, so daß sie zu intensivem Glühen gelangen, so wird der O_2 in kurzer Zeit vollständig absorbiert, wie aus der Änderung des Spektrums erkennbar wird. Es läßt sich diese Erscheinung benutzen, um Gase von kleinen O_2-Resten zu befreien. *Om.*

E. Rupp. Über volumetrische und gravimetrische Platinbestimmungen [4]). — Die partielle Reduktion von $AuCl_3$ und $PtCl_4$ durch KJ gibt keine derartigen Resultate, um quantitativ analytische Methoden darauf zu basieren. Dieses Petersonsche Verfahren [5]) gibt nicht die genauen Resultate, von denen jener Autor spricht, da derselbe durch extrem kleine Analysenmengen irregeführt ist. Rechnet man Petersons

[1]) Chem. News 90, 77—78. — [2]) Amer. Chem. Soc. J. 26, 1512—1515. — [3]) Ber. 37, 4147—4148. — [4]) Arch. Pharm. 242, 143—156. — [5]) Zeitschr. anorg. Chem. 19, 63; JB. f. 1898, S. 812.

Werte, die in absoluten Mengen nur kleine Differenzen ergeben, auf prozentische Werte um, so ergeben sich Fehler bis 5,93 Proz. Versuche, auf andere Weise zu einem Titrationsverfahren für *Platin* zu gelangen, ergaben folgendes: As und Sb gaben durch Bildung von Sb_2O_3 und As_2O_3 bei der Behandlung mit W. zu große Werte. Reduktionsmittel, wie Hydrazin und Zinnchlorür, erleiden durch katalytische Betätigung des metallischen Pt eine zu weit gehende Oxydation. Vf. basiert seine *titrimetrische Bestimmung* des Pt auf der Schwerlöslichkeit des Tl_2PtCl_6. Eine bestimmte Menge $TlNO_3$ wird dem Pt-Salz zugesetzt und der Überschuß mit einer volumetrischen K_2CrO_4-Lsg., JK und $^1/_{20}$ n-Thiosulfat bestimmt. Zur *gravimetrischen Bestimmung des Platins* mit Ameisensäure sind annähernd 2 dg Pt nötig. Hydrazinsulfat gibt etwas zu hohe, Hydrazinchlorid gut brauchbare Werte. Bei der Pt-Abscheidung durch Veraschen ergeben sich Verluste, selbst bei Zusatz von NH_4Cl. Vf. erklärt dieselben durch die Flüchtigkeit von $PtCl_2$ in der gebildeten Cl-Atmosphäre. Gute Resultate erhielt Vf. bei der Zers. reiner Pt-Lsgg. im H_2-Strome. Die Fällung des Pt als Tl_2PtCl_6 ergab gute Werte, wenn man das Analysenprod. im Goochtiegel über reichlicher Asbestschicht vorsichtig absaugt und mit kleinen W.-Mengen wäscht. *Om.*

P. Jannasch und C. Stephan. Über die Bestimmung und Trennung des Platins von Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Mangan, Wolfram, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Cadmium in ammoniakalischer Lösung durch Hydrazin[1]). (II. Mitteilung[2]). — Zur Trennung des *Platins* vom K geht man von mehrfach umkristallisiertem K_2PtCl_6 aus und fällt mit Hydrazinchlorhydrat und NH_3. Man erhält das Pt als schwarzgrauen Niederschlag. K wird als KCl oder K_2SO_4 bestimmt. Vom Na wird Pt in analoger Weise getrennt. Ausgangsmaterial Pt-Schwamm und NaCl. Von Ca, Ba, Sr wird Pt ebenso getrennt. Der Niederschlag muß auf dem Filter mit heißer verd. NHO_3 gewaschen werden, um etwa mitgefällte Carbonate zu lösen. In gleicher Weise vollzieht sich die Trennung vom Mg. Für die Trennung vom Mn geht man aus vom $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6\,H_2O$ und K_2PtCl_6. Fällung wie oben. Ein Absatz von Mn-Oxyden wird durch heiße H_2O_2-haltige HNO_3 gelöst. Bestimmung des Mn durch H_2O_2. Trennung vom W analog aus Lsgg. von $Na_2WO_4 . 2\,H_2O + K_2PtCl_6$. Auswaschen des Filters mit verd. heißem NH_3. Abscheidung der Hauptmenge von W durch Eindampfen mit konz. HNO_3 als WO_3; nach Abfiltrieren des unl. WO_3 fällt man den in heißer 10%iger NHO_3 l. Anteil mit essigsaurem Chinolin als Chinolindoppelsalz. Letzteres wurde nach Befreiung von beigemengter SiO_2 verascht. Aus Lsgg. von K_2PtCl_6 und Ammoniummolybdat läßt sich Pt bislang noch nicht quantitativ ausfällen. Ebenso verhalten sich Zn und Cd. Es gelang stets, auch bei wiederholten Fällungen, nur einen Teil des Pt auszufällen. Cu wurde mit dem Pt zusammen gefällt, ließ sich aber durch heiße HNO_3 wieder in Lsg. bringen. Aus Lsgg. von Pt- und Ni-Salzen ließen sich Ni-freie Niederschläge nicht erhalten, doch konnte

---

[1]) Ber. 37, 1980—1992. — [2]) I. Mitteilung Ber. 31, 2377—2394; JB. f. 1898, S. 270—274.

der Niederschlag durch Behandeln mit heißer 10%iger NHO_3 vom Ni befreit werden. Während Ni vollkommen mit dem Pt ausgefällt wird, fallen vom Co etwa 90 Proz. mit aus. Es läßt sich bis auf kleine Reste mit 10%iger heißer HNO_3 auslösen, diese allerdings erst nach dem Glühen durch konz. HNO_3. Zusätze verhindern die Mitfällung des Co nicht. Der Grund für das anomale Verhalten der Metalle Mo bis Co liegt vielleicht in elektrischen Komplex-Anomalien; ebenso könnte Bildung von Legierungen der gemischt ausfallenden Metalle die Spannungsreihe ändern. *Om.*

A. Hollard und L. Bertiaux. Versuche über Legierungen von Platin, Gold und Silber [1]). — Vff. haben die bisherige Methode zur Bestimmung von *Gold* und *Silber* neben *Platin* nachgeprüft und verbessert. Ag wurde durch zweimaliges Behandeln mit konz. H_2SO_4 beseitigt und so das Pt + Au bestimmt. Au durch dreimaliges Abrauchen mit NHO_3 von 32° Bé. Verluste etwa 1 Proz. Zur Bestimmung des Ag zerkleinert man die Legierung gut oder macht dünnes Blech daraus und löst in $1\,HNO_3 + 5\,HCl$. Ag wird elektrolytisch abgeschieden. *Om.*

W. J. Shaswood. Über das Abtreiben von silber- und silber- und goldhaltigen Platinlegierungen [2]). — Es soll festgestellt werden, wie weit Pb beim Abtreiben von *Platinlegierungen* zurückgehalten wird. Das zur Herstellung der Legierungen verwandte Pt war etwas Ir-haltig, Au, Ag und Pb praktisch rein. Es wurden zwei Trennungssäuren verwandt. Die erste enthielt W. und HNO_3 vom spez. Gew. 1,42 im Verhältnis 1 : 1 und die zweite im Verhältnis 1 : 2. Die ziffermäßigen Resultate sind in Tabellen gegeben. Bei einer Vermehrung des Ag-Gehalts im Pt nimmt die zurückgehaltene Menge Pb ab, die in Lsg. gehende Menge Pt steigt. Eine Zunahme von Au bei gleichbleibendem Ag und Pt scheint die Löslichkeit des Pt zu vermindern. Die Zurückhaltung des Pb scheint mit der Schmelzbarkeit des Korns zusammenzuhängen, da Oxydation beim Erstarren des Korns praktisch aufhört. *Om.*

Lothar Wöhler. Die Oxyde des Platins [3]). — Die früher angestellten Versuche, die *Oxyde des Platins* zu bestimmen, sind infolge ungenauer Arbeitsmethoden zum Teil falsch. Die Verbb. Pt_3O_4; $Pt_5O_{11} \cdot 11\,H_2O$; $Pt_3O_4 \cdot 9\,H_2O$; $PtO_2 \cdot 3\,H_2O$ ergaben sich als Gemische von Oxyd und Oxydul und als durch wechselnde Mengen basischen Nitrats verunreinigtes Dioxydhydrat. Ebenso verhielt es sich mit dem jüngst dargestellten Platinsesquioxyd. Es bleiben nur zwei Platinoxyde als existenzberechtigt übrig: PtO_2 und PtO und deren verschieden gefärbte Hydrate. Die Schwierigkeiten liegen in der äußerst geringen Löslichkeit der erhaltenen Oxyde, die durch das Trocknen und Glühen noch wächst, eine Erscheinung, wie sie auch bei den Hydraten der Al_2O_3, des Fe_2O_3 und der SiO_2 u. a. auftritt. *Om.*

Lothar Wöhler mit A. v. Dieterich und F. Strube. Platindioxyd und seine Hydrate. — Der aus Pt-Nitrat durch Verdünnung mit W. erhaltene Niederschlag von $PtO_2 \cdot 3\,H_2O$ läßt sich nicht alkalifrei herstellen, ist durch basisches Nitrat verunreinigt und statt gelb braun.

---

[1]) Bull. soc. chim. [3] **31**, 1030—1034. — [2]) Chem. Soc. Ind. J. **23**, 412—413. — [3]) Zeitschr. anorg. Chem. **40**, 423—464.